



**Gustavo Bonfim  
Kapusta**

**Estudo de revestimento em materiais para  
dispositivos biomecânicos**



**Gustavo  
Bonfim Kapusta**

## **Estudo de revestimento em materiais para dispositivos biomecânicos**

Trabalho apresentado no âmbito da UC Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto, investigador do Centro de Tecnologia Mecânica e Automação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, do Professor Doutor António Manuel de Amaral Monteiro Ramos, professor auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, professora titular do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

## **o júri**

presidente

**Prof<sup>a</sup>. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia**  
professora auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

**Doutora Flávia Aparecida de Almeida**  
investigadora do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

**Doutor Victor Fernando Santos Neto**  
investigador do Centro de Tecnologia Mecânica e Automação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor António Manuel de Amaral Monteiro Ramos**  
professor auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

**Doutora Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira**  
professora titular do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná

## **agradecimentos**

Ao Doutor Victor Fernando Santos Neto pela orientação dedicada e amiga, pelo esforço em compartilhar o conhecimento e por incentivar a busca por respostas e alternativas para resolver os problemas encontrados durante a realização deste trabalho.

À Doutora Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira pela oportunidade de ter participado de um grupo de pesquisa extremamente qualificado, pela qual este trabalho não teria sido realizado, e também pelos conselhos acadêmicos e pessoais.

Ao Professor Doutor António Manuel de Amaral Monteiro Ramos pela orientação crítica e motivadora, responsável pela busca por excelência.

Ao grande amigo Raul Simões pela ajuda nas deposições e pelos momentos de convívio.

Não menos importante aos meus pais por me ensinarem direta ou indiretamente a nunca desistir dos meus sonhos e à minha irmã pela companhia sempre ligeira mas pontual.

Aos meus amigos e familiares do Brasil e de Portugal pelo carinho e confiança.

A Universidade de Aveiro pelas condições de estudo e trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

## palavras-chave

Deposição por CVD, próteses articulares, diamante.

## resumo

A utilização de próteses articulares aumentou drasticamente nas últimas décadas em virtude do envelhecimento geral da população e da evolução das técnicas e componentes utilizados em tais aplicações. Espera-se uma vida útil para essas próteses em torno de 15 anos, o que é fator limitante para a utilização em pacientes mais jovens. Outra preocupação consiste no desgaste dos componentes protéticos, que obriga o paciente a se submeter à cirurgia de revisão. Estima-se que o custo da cirurgia de revisão é de aproximadamente 40% do valor empregado na primeira cirurgia, e os problemas relacionados àquela vão desde perda do elemento ósseo fragilizado à infecção devido à cirurgia e dificuldade em retirar a prótese colocada.

No intuito de diminuir o número de cirurgias de revisão causadas pelo desgaste dos componentes e proporcionar uma vida mais tranquila para o paciente, novas soluções são estudadas, como a dopagem ou utilização de materiais mais resistentes e a aplicação de revestimentos que melhorem as características de materiais já conhecidos na biomecânica.

Os revestimentos de diamantes obtidos por deposição química em fase de vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) possuem excelentes propriedades frente ao desgaste, bem como uma biocompatibilidade tão boa quanto a do titânio, material utilizado em larga escala na produção de próteses. Essas características fazem do revestimento de diamantes em dispositivos biomecânicos um material promissor e impulsionam sua investigação.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a aplicabilidade de revestimentos de diamante obtidos através de deposição por CVD em próteses biomédicas de ligas de Ti e Co-Cr. As análises dos revestimentos foram realizadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman.

**keywords**

*CVD coatings, joint prostheses, diamond.*

**abstract**

The use of joint prostheses has increased dramatically in recent decades due to the general aging of the population and the development of techniques and components used in such applications. Expected service life for these prostheses is of about 15 years, which is a limiting factor for the use in younger patients. Another concern is the wear of the prosthetic components, requiring the patient to undergo revision surgery. It is estimated that the costs of revision surgery is approximately 40% of the value of the first operation, and problems relating to that range from loss of bone fragile element due to infection surgery and difficulty in removing the prosthesis in place.

In order to reduce the number of revision surgeries caused by prostheses wear and provide a more peaceful life for the patient new solutions are studied, such as doping or the use of more resistant materials and application of coatings to improve the characteristics of already known materials biomechanics.

Diamond coatings made by CVD (Chemical Vapor Deposition) present excellent properties against the corrosion and wear, as well as a biocompatibility as good as titanium, a material extensively used in the production of prosthesis. These features make the diamond coating on biomechanical devices a promising technique and boost its research.

This study aims to evaluate the applicability of diamond coatings produced by CVD deposition on prosthetic biomedical Co-Cr and Ti. The coatings analyzes were measured by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy.

# Índice

Capítulo 1 - Introdução.....	1
<b>1.1    Próteses Articulares .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2    Materiais.....</b>	<b>1</b>
<b>1.3    Diamante.....</b>	<b>2</b>
<b>1.4    Deposição do filme de diamante por CVD .....</b>	<b>2</b>
<b>1.5    Objetivo principal .....</b>	<b>3</b>
Capítulo 2 – Estado da Arte.....	5
<b>2.1    Articulações .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2    Artroplastia .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2    Materiais.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3    Diamante em Próteses.....</b>	<b>9</b>
<b>2.5    Propriedades do diamante.....</b>	<b>11</b>
<b>2.5.2    Propriedades Tribológicas .....</b>	<b>12</b>
<b>2.6    Deposição por CVD.....</b>	<b>13</b>
<b>2.7    Time Modulated CVD (TMCVD).....</b>	<b>15</b>
<b>2.8    Tipos de diamante CVD .....</b>	<b>17</b>
<b>2.8.1    Diamante Microcristalino (MCD) .....</b>	<b>17</b>
<b>2.8.2    Diamante Nanocristalino.....</b>	<b>20</b>
<b>2.8.3    Diamante Ultra-nanocristalino .....</b>	<b>22</b>
Capítulo 3 - Método experimental.....	25
<b>3.1    Primeira deposição (convencional).....</b>	<b>25</b>
<b>3.2    Segunda deposição (TMCVD – Ti e Co-Cr) .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3    Terceira Deposição (TMCVD – Ti) .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4    Caracterização dos revestimentos .....</b>	<b>28</b>
Capítulo 4 - Resultados e discussão .....	33
<b>4.1    Primeira deposição.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2    Segunda deposição (TMCVD).....</b>	<b>35</b>
<b>4.3    Terceira deposição (TMCVD em Ti).....</b>	<b>36</b>
Capítulo 5 - Conclusão .....	41
<b>5.1    Conclusões .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2    Proposta para trabalhos futuros.....</b>	<b>42</b>
Referências .....	43

## Lista de Figuras

Figura 1 - Coeficiente de fricção para diamantes microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD) em ambiente aberto (adaptado de [48])	13
Figura 2 - Coeficiente de fricção para dimante monocristalino (MCD) e nanocristalino (NCD) em ambiente seco com N <sub>2</sub> (adaptado de [48])	13
Figura 3 - Reatores CVD de baixa pressão: (a) Filamento quente, (b) Reator de plasma por microondas 'tipo-NIRIM', (c) Reator de plasma por microondas 'tipo-ASTEX', (d) Jato de arco DC (tocha de plasma) (adaptado de [11])	14
Figura 4 - Reação dentro da câmara de deposição para a obtenção do diamante (adaptado de [11])	15
Figura 5 - Processo TMCVD e a dinâmica de crescimento do diamante após variação da quantidade de CH <sub>4</sub> (adaptado de [51])	16
Figura 6 - Imagens MEV da superfície de filmes de diamante (a, b) e seus perfis (c, d). Os filmes foram obtidos usando CVD convencional (a, c) e TMCVD (b, d) (retirado de [51])	17
Figura 7 - Diagrama simplificado das reações que ocorrem durante a fase de crescimento do diamante [11]	19
Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de diferentes morfologias do filme de MCD produzido por CVD. (a) facetas triangulares (111), (b) facetas quadradas e (c) facetas aleatórias [12]	20
Figura 9 - MEV de algumas morfologias de NCD: (a) NCD nano-facetada. (b) morfologia "ballas" ou "couve-flor". (c) superfície plana nanométrica não-facetada e (d) sua seção transversal [12]	21
Figura 10 - (a) MEV de um filme UNCD com imagem de um filme MCD na mesma escala para comparação. (b) MEV de alta resolução em um filme UNCD [12]	23
Figura 11 - Reator HFCVD instalado no TEMA.	26
Figura 12 - Espectro de Raman com radiação ultravioleta (325nm) para: (a) filme de diamante MCD, (b) filme de diamante NCD do tipo "ballas" e (c) filme de diamante UNCD (adaptado de [12])	28
Figura 13 - Visão geral do dispositivo acoplado à torre do tribômetro	29
Figura 14 - Detalhes do movimento vai-e-vem e das cargas aplicadas sobre o par de contato	30
Figura 15 - Variação das condições dinâmicas: (a) da carga vertical e (b) do ciclo de marcha (adaptado de [65])	30
Figura 16 - Imagem de MEV após deposição de diamante em Ti	33
Figura 17 - Imagens de MEV dos filmes de diamante após deposição em Co-Cr	34
Figura 18 - Amostras de Ti após deposição	35
Figura 19 - Amostras de Co-Cr após deposição	36
Figura 20 - Amostras de Ti após deposição em TMCVD	37
Figura 21 - Espectro de Raman da amostra Ti (A) com picos de NCD	38
Figura 22 - Espectro de Raman da amostra Ti (B) com picos de NCD	39



## **Lista de Tabelas**

<i>Tabela 1 - Coeficiente de atrito para diferentes pares tribológicos e articulação sinovial.</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2 - Propriedades físicas do diamante natural e crescido artificialmente</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 3 - Informações da segunda deposição (TMCVD).</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4 - Informações da terceira deposição (TMCVD - Ti)</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 5 – Resumo das amostras depositadas</i>	<i>33</i>

# Capítulo 1 - Introdução

## **1.1 Próteses Articulares**

Dentro do corpo humano as articulações são responsáveis pela união entre dois ou mais ossos e permitem que haja movimento relativo entre os mesmos [1]. Quando o indivíduo é acometido por alguma doença do tecido conjuntivo ou sofre uma lesão em alguma das articulações, é feito um acompanhamento fisioterápico ou até mesmo sugerido um tratamento medicamentoso, com o intuito de aliviar as dores e devolver o paciente às atividades normais. Quando nenhum desses dois métodos surte efeito, recorre-se finalmente à substituição da articulação danificada, ou artroplastia. Com o envelhecimento da população e o aumento da esperança média de vida, o número de cirurgias para substituição total ou parcial da articulação também aumentou. Na maioria dos casos, a artroplastia é realizada nas articulações do quadril e do joelho, sendo também realizada com menor frequência no ombro e tornozelo [2].

Apesar do elevado número de intervenções e do desenvolvimento da técnica, os pacientes podem vir a ter complicações após a inserção da prótese. As principais razões de falência são as infecções, luxação ou deslocamento da prótese, fratura do osso adjacente e o desgaste dos componentes protéticos, ocasionando a perda da prótese. Este último lidera a lista de problemas que levam à cirurgia de revisão das próteses do quadril [3]. É também um dos limitadores do uso das próteses articulares, que possuem uma vida útil em média de 10 a 15 anos, e por isso sua recomendação é feita para pessoas com uma idade mais avançada (60 anos ou mais), sendo utilizada por pacientes mais jovens somente quando todos os outros métodos não forem eficazes. A principal razão dessa recomendação está no fato de que as cirurgias de revisão representam quase 25% das cirurgias realizadas, seu custo é extremamente elevado e as complicações durante a cirurgia de revisão são muito mais frequentes do que na cirurgia primária [3].

## **1.2 Materiais**

O atrito entre os componentes protéticos causa a remoção do material e consequentemente o desgaste da prótese. É intenso o estudo e a realização de ensaios dentro do campo tribológico a fim de obter novos materiais com baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste. Atualmente o par de contatos mais utilizado é o metal-UHMWPE (polietileno de ultra-alto peso molecular), devido ao seu baixo coeficiente de atrito e uma boa resistência ao desgaste. Porém estudos já comprovaram que, para uma articulação como a do quadril, o par cerâmica-cerâmica possui melhores características tribológicas, sendo ainda alvos de estudo devido ao comportamento frágil dos materiais cerâmicos e ao ruído provocando durante

a movimentação da prótese [4-6]. Além do comportamento tribológico dos materiais, leva-se em consideração também a sua biocompatibilidade, pois com o desgaste dos componentes partículas são absorvidas pelo organismo e podem dar início a infecções e à perda prematura da prótese.

### 1.3 Diamante

Sabe-se que os revestimentos de diamante possuem propriedades tribológicas excepcionais, bem como uma biocompatibilidade tão boa quanto a do titânio, considerado um dos principais materiais para a fabricação de dispositivos biomédicos [7]. Devido à sua estrutura, os átomos de carbono se deslocam com dificuldade, proporcionando elevada dureza. Por ser considerado o mineral mais duro conhecido, o diamante é ideal para aplicações de corpos em contato. Sua inércia química faz com que possa ser utilizado em ambientes corrosivos sem sofrer degradação [8,9]. Como as próteses fabricadas a partir das ligas de Ti e Co-Cr têm sua vida útil prejudicada devido aos processos simultâneos de corrosão e desgaste abrasivo, os revestimentos de diamante podem ser utilizados para prolongar o uso dessas próteses.

### 1.4 Deposição do filme de diamante por CVD

O filme de diamante pode ser obtido através da técnica de deposição química em fase de vapor (em inglês: *chemical vapor deposition* - CVD) que consiste na reação entre gases ativada por meios térmicos (filamento quente ou chama de combustão), descarga elétrica (corrente contínua (DC)), frequência de rádio (RF) ou microondas. Quanto às características do filme depositado, podem ser obtidos quatro tipos de diamantes (cristal único, microcristalino, nanocristalino e ultra-nanocristalino) alterando a composição e os tipos de gases utilizados [10]. Os gases reagentes (geralmente hidrocarbonetos em excesso de hidrogênio) são injetados em baixa pressão na câmara de deposição, onde entram em contato com a fonte de calor localizada acima do substrato. Na reação que ocorre, os gases dissociam-se em radicais livres e átomos, atingindo a superfície do substrato. A partir de então ocorre difusão das espécies na superfície do substrato, formando o filme de diamante [11,12]. Para controlar a morfologia e espessura dos filmes depositados, utiliza-se a técnica conhecida como TMCVD (*Time Modulated CVD*), que consiste na variação do fluxo de gases inseridos na câmara durante a deposição em intervalos de tempo pré-determinados, separando as fases de nucleação e crescimento do diamante.

O método de deposição química assistida por filamento quente (HFCVD: *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) possui como características principais o baixo custo e facilidade de operação, bem como uma taxa de crescimento razoável entre  $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m h}^{-1}$ , sendo esta técnica escolhida para a realização deste trabalho.

## **1.5 Objetivo principal**

Tendo em vista a otimização de componentes protéticos fabricados a partir de ligas de Ti e Co-Cr, tem-se como objetivo principal a deposição e caracterização de filmes de diamante policristalino depositados em amostras de material retirado de próteses articulares do quadril, de forma a contribuir para o avanço nessa área da técnica HFCVD e fornecer um componente mais confiável para a área médica.



# Capítulo 2 – Estado da Arte

## **2.1 Articulações**

Articulação ou junta é a conexão entre duas ou mais peças esqueléticas (ossos ou cartilagens). Essas uniões não só colocam as peças do esqueleto em contato, como também permitem que o crescimento ósseo ocorra e que certas partes do esqueleto mudem de forma. Além disto, permitem que partes do corpo se movimentem em resposta à contração muscular. Podem ser divididas em três grupos diferentes: sinartroses (não permitem movimentos), anfiartroses (movimentação reduzida) e diartroses (movimentos amplos). No primeiro grupo encontram-se principalmente os ossos localizados no crânio, sendo o tecido fibroso quem se interpõem entre as partes ósseas. O segundo grupo é caracterizado pelas articulações cartilaginosas (o tecido que separa as peças é o cartilaginoso). Neste encontram-se as articulações das vértebras e o movimento é limitado. Finalmente, o terceiro grupo faz referência às articulações móveis, separadas pelo líquido sinovial. Outra característica das diartroses é a presença de cartilagem do tipo hialina, que reveste as articulações em contato, tem aparência esbranquiçada, lisa e polida. Esse revestimento é a porção do osso que não foi invadida pela ossificação, portanto não há inervação e por não possuir vasos sanguíneos sua nutrição é precária, o que torna a regeneração em caso de lesão mais difícil e lenta. Nas articulações móveis estão presentes também a cápsula articular e a cavidade articular, responsáveis pela resistência da articulação e por armazenar o líquido sinovial, respectivamente. Tanto os membros superiores como os inferiores apresentam esse tipo de articulação, sendo encontrada na cabeça na ligação entre a mandíbula e o crânio [13].

## **2.2 Artroplastia**

A artroplastia constitui na substituição de uma articulação comprometida por uma prótese correspondente, a fim de devolver ao paciente os movimentos e o conforto como se estivesse com uma articulação natural intacta. Para cada articulação existente no corpo humano, encontramos mais de uma opção de artroplastia, porém em todas elas é inevitável o desgaste dos componentes em contato, e o que em uma articulação natural causaria dor ao paciente, numa prótese pode causar o rompimento do componente ou então a liberação de substâncias tóxicas ao organismo.

O projeto de uma nova prótese de articulação vai desde o estudo da biomecânica até a escolha dos materiais a serem utilizados, passando pelo estudo dos esforços e cargas solicitados. Os principais temas de estudo no campo das próteses são [14]:

- transmissão de comandos a partir do cérebro;
- biocompatibilidade de materiais;
- desgaste de materiais;
- micro movimentos;
- geometria;
- fabricação;
- aplicação (esterilização, cirurgia e recuperação).

Mont *et al* [15] dividem a tecnologia do implante em: tecnologia de fixação, pares de contato e design do implante. As artroplastias do quadril, por exemplo, permitem uma série de atividades rotineiras, entretanto, com uma carga de impacto há o risco de perda ou descolamento do implante do osso. Isso encorajou a utilização de novos materiais, como o metal esponjoso, titânio esponjoso, e tântalo. Os pares de contato mais utilizados atualmente são os de metal-polietileno, porém já foram inseridos alguns pares cerâmica-cerâmica, pois há exigência de uma prótese mais resistente para pacientes que praticam atividades de alto-impacto, como corrida, tênis, karatê, patinação e basquete. Próteses com design especiais são atualmente desenvolvidas para permitir uma fácil colocação em cirurgias minimamente invasivas. Os revestimentos de hidroxiapatita (cerâmica de fosfato de cálcio classificada como bioativa e osteocondutora) permitem maior adesão entre o osso e a nova estrutura implantada.

## 2.2 Materiais

A evolução tecnológica, desde a década de 60, permitiu a introdução de novos materiais e modelos protéticos, que aliados aos refinamentos da técnica cirúrgica buscam maior longevidade da reconstrução articular protética. Embora grandes progressos tenham sido observados, como os conceitos de fixação biológica e de superfícies articulares alternativas, muitas inovações, longe de representar avanços, resultaram em falhas precoces e resultados desanimadores. De acordo com Completo *et al* [16] e Wolf [17], Themistokles Gluck foi um dos pioneiros em próteses do joelho, ao realizar um implante malsucedido por volta de 1890. Os componentes eram feitos de marfim, cimento de colofônio (resina do pinheiro, entre outras árvores) e gesso. Este resultado foi ocasionado, em grande parte, pela não compreensão da cinemática e da biomecânica articular, assim como pelo restrito conhecimento dos mecanismos de falhas *in vivo* dos implantes e de suas implicações na concepção e utilização racional de novos modelos protéticos e biomateriais [18].

O termo “Biomaterial” só foi definido de uma forma racional e mundialmente aceita em 1987, na Primeira Conferência de Consenso da *European Society for Biomaterials*. Posteriormente esta definição foi refinada na Segunda conferência de Consenso da mesma sociedade [19].

- i) “Biomaterial é um material não vivo usado em um dispositivo médico, com a intenção de interagir com sistemas biológicos” – *I Consensus Conference on Definitions in Biomaterials* – *European Society fo Biomaterials*, 1987;

- ii) “Biomaterial é um material que deve formar uma interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar, crescer ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo” – *// Consensus Conference on Definitions in Biomaterials – European Society for Biomaterials, 1991*; como uma versão mais refinada da primeira definição, a referência de materiais não vivos foi removida, tornando as funções dos biomateriais mais explícitas e a segunda definição como a mais recomendada.

Quanto à sua interação com os tecidos adjacentes, podemos distinguir os materiais biotoleráveis como os que provocam uma reação orgânica de encapsulamento fibroso, onde pode se notar a presença de numerosos macrófagos e células fagocitárias, que dominam o quadro histológico; os bioinertes que têm uma interação biológica mínima com os tecidos adjacentes e assim a presença do encapsulamento fibroso é, muitas vezes, bastante reduzida; os materiais bioativos que interagem ativamente com o organismo incorporando-se aos tecidos adjacentes sem a formação de membrana de interface, através de verdadeiras ligações químicas; e os materiais bioabsorvíveis ou reabsorvíveis que, após um tempo variável em serviço, são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Os biomateriais mais frequentemente utilizados em reconstruções osteoarticulares podem ser agrupados em: metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos [19].

Aço inoxidável, ligas de cromo-cobalto, ligas de titânio e tântalo estão entre os materiais metálicos utilizados nos implantes protéticos. A resposta biológica à implantação das ligas metálicas à base de cromo-cobalto e dos aços inoxidáveis expressa a formação de uma camada de tecido fibroso na interface osso-implante, enquanto que no titânio e suas ligas existe uma ligação íntima entre o tecido ósseo receptor, as partes moles e o implante, isto é, não se observa uma encapsulação fibrosa. Com efeito, a superfície rugosa das ligas de titânio facilita a fixação, aderência, proliferação e disseminação das células osteoformadores conduzindo a uma formação óssea direta sobre o biomaterial, sem a interposição de tecido fibroso [20]. O tântalo processado de maneira a constituir uma estrutura trabecular vem ganhando utilização crescente devido ao seu módulo de elasticidade que se situa entre o do osso esponjoso e do osso cortical (1-16 GPa). Sua biocompatibilidade manifesta-se através do crescimento osteoblástico, que chega a preencher 40-50% das cavidades porosas em cerca de 4 semanas, habilita sua aplicação em inúmeras circunstâncias osteoarticulares em que se necessita de preenchimento ósseo. Mais frequentemente é utilizado em cirurgias reconstrutoras do quadril e joelho e notadamente em deficiências acetabulares em artroplastia de revisão de quadril. Cabe mencionar ainda outras ligas que utilizam Zircônio (Zr-Nb) e apresentam propriedades mecânicas muito próximas às ligas de titânio. Sua passivação quando do aquecimento controlado, é feita pela formação de óxido de zircônio que é altamente resistente ao desgaste e à corrosão [21].

No grupo dos polímeros destacam-se os polietilenos e o metacrilato de polimetilo também designado por “cimento ósseo” (PMMA). O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) surgiu na artroplastia de quadril como superfície articular protética em substituição ao



politetrafluoretileno ou fluon (Teflon®), que se mostrou muito pouco resistente ao desgaste, apesar do baixo coeficiente de atrito [21]. As partículas de polietileno, provenientes do desgaste provocado pelo contato tribológico dos componentes protéticos são fagocitadas pelas células macrofágicas, que não as conseguem destruir, conduzindo à liberação de citocinas inflamatórias, que por sua vez promovem a osteoclastogênese. A ação dos osteoclastos produz perdas de substância óssea (osteólises), as quais causam um desprendimento da prótese do suporte ósseo levando, a médio ou longo termo, à falência da artroplastia [22].

O cimento ósseo, utilizado desde há cerca de 50 anos com o objetivo de acoplar implantes ao tecido ósseo adjacente, é uma resina acrílica resultante da polimerização do metacrilato de metila (MMA) [23]. Com características viscoelásticas o cimento pode fluir, e assim permitir a migração de implantes, muito embora a fluência no manto de cimento seja de pequena magnitude frente ao que se observa em situações clínicas [24]. Em artroplastias experimentais in vitro o cimento ósseo esta sujeito a tensões muito próximas do seu limite de resistência quando em carregamento cíclico, circunstância em que a fluência, após um período de aumento rápido, tende a permanecer constante nos ciclos subsequentes [25,26].

Os cerâmicos se referem a um grupo de materiais quimicamente compostos pela ligação iônica de um ou mais íons metálicos com um íon não metálico, frequentemente o oxigênio. Representam uma variada classe de biomateriais cujos principais representantes são a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), e a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Devido às suas excelentes propriedades tribológicas oriundas de sua elevada dureza, a alumina tem sido usada há mais de 30 anos como superfície articular [21]. Este tipo de material, junto com a zircônia, encontra a sua maior aplicação na constituição de próteses articulares porque em meio biológico não apresentam capacidade de oxidação e corrosão, ao contrário do que acontece com os metais. A zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) introduzida como opção de superfície articular com o polietileno na década de 80, é um composto cerâmico que pode se apresentar sob diferentes fases de acordo com a temperatura. Por este motivo, estabilizadores de fase devem ser adicionados durante a fabricação. Ainda que apresente maior resistência mecânica que a alumina, a possibilidade de transformação de fase limita sua produção a fornos específicos e impede sua esterilização em vapor úmido (autoclave), uma vez que nestas condições a incidência de fratura de cabeças cerâmicas podem se aproximar de 9%. A adição de zircônia estabilizada com ítria ao substrato de alumina tem obtido excelentes resultados quanto a sua resistência à fratura em cabeças femorais protéticas [27].

A cerâmica de hidroxiapatita pode ter uma origem sintética ou natural. Com efeito, o tratamento térmico a altas temperaturas do osso bovino (cerca de 1200 a 1300° C), elimina todos os componentes orgânicos, conservando unicamente a parte mineral e a porosidade do osso original, processo que é conhecido por ceramização do osso xenógeno (Endobon®). Constitui-se, deste modo, um cerâmico de fosfato de cálcio de origem biológica, formado, essencialmente, por hidroxiapatita (> 90%), fosfato tricálcico, magnésio e outros oligoelementos metálicos, não existindo o risco de transmissão de doenças devido ao tratamento térmico a que são submetidos.

Ela pode ser usada também como um pré-revestimento em implantes permanentes ou até temporários, no sentido de agregar ao efeito osteocondutor uma real ligação química entre esta camada e o substrato ósseo adjacente favorecendo assim a osteointegração.

Os compósitos referem-se à combinação de materiais de modo que as propriedades mecânicas resultantes sejam superiores à dos componentes isoladamente. Frequentemente agregam um elemento constituído por fibras a um elemento matricial, como as fibras de carbono adicionadas a uma matriz polimérica. Várias tentativas de aumentar a tenacidade do cimento ósseo foram feitas através da produção de um compósito que incorporava outros elementos como a fibra de carbono, polietileno, titânio, grafite e aço entre outras substâncias. Contudo, a biocompatibilidade e complicações do processamento destes materiais comprometeram a implementação do processo de manufatura. Dentre os compósitos utilizados em cirurgia ortopédica, destacam-se a polissulfona, a fibra de carbono (ambos por sua importância histórica), os compósitos cerâmicos e o poliéter-éter-cetona (ou PEEK), este de utilização mais ampla. Nova superfície articular a base PEEK tem sido testada experimentalmente e clinicamente, porém os resultados em longo prazo devem ser aguardados [21].

As propriedades tribológicas desses materiais são de suma importância para a sua utilização e um tempo de uso prolongado. Atrito, lubrificação e desgaste devem ser avaliados exaustivamente antes das próteses serem validadas. Os pares de contato mais utilizados atualmente foram avaliados em relação ao coeficiente de atrito e comparados com os resultados de uma articulação sinovial com e sem lubrificação [21].

**Tabela 1 - Coeficiente de atrito para diferentes pares tribológicos e articulação sinovial.**

Par Tribológico	Coeficiente de Atrito ( $\mu$ )
Metal/Metal*	0.40
Art. Sinovial s/ Lubrificação	0.20
Metal/PE Convencional	0.10
Cerâmica/Metal	0.05
Cerâmica/Cerâmica**	0.04
Art. Sinovial c/ Lubrificação	0.005- 0.02

\*Liga de Cromo-Cobalto. PE: Polietileno

\*\* Alumina ( $Al_2O_3$ )

## 2.3 Diamante em Próteses

Os revestimentos de diamante possuem propriedades tribológicas excepcionais e são inertes em cultura com leucócitos polimorfonucleares (parte do sistema imunitário), confirmando sua excelente biocompatibilidade, e por isso foram investigados exaustivamente para uso como biomateriais [28-30]. Aspenberg *et al* demonstraram que partículas de diamante não inibem a

formação do osso, e a adição de SiC, além de aumentar a resistência do filme, tem um efeito estimulante no crescimento ósseo [31].

O principal problema com articulações protéticas está relacionado com o desgaste abrasivo causado pelas forças de impacto e atrito inerentes ao movimento da articulação, ocorrendo desgaste entre os componentes em contato. Este desgaste é responsável pela liberação de pequenas partículas que podem permanecer na superfície de contato ou então serem expulsas da prótese para o organismo. Quando o último caso ocorre, inicia-se um processo histiocitário e o sistema imunológico, ativado, libera enzimas para dissolver essas partículas. Como geralmente esses materiais apresentam elevada dureza, as enzimas não conseguem dissolvê-los, ou quando conseguem, o processo é extremamente lento. Além disso, as enzimas reagem entre a interface osso-prótese, enfraquecendo o primeiro e dando início à osteólise. Nessas condições, o osso já não tem resistência suficiente para alojar a prótese, o que dificulta seu processo de revisão e recolocação [32].

Uddin e Zhang [33] introduziram um modelo de previsão de desgaste em próteses do quadril utilizando o método dos elementos finitos. Os modelos foram aplicados para três diferentes pares de contato: PCD (diamante policristalino)/PCD, cerâmica-cerâmica e metal-metal. Considerando uma carga tridimensional para o ciclo de marcha, o par de contatos PCD/PCD apresentou uma menor progressão de desgaste em termos de desgaste linear e volumétrico acumulados quando comparado com os outros pares de materiais.

Outros estudos têm sido realizados para investigar o potencial dos revestimentos de diamante para implantes ortopédicos [34-36]. O carbono tipo diamante (*Diamond Like Carbon – DLC*) é uma forma do carbono predominantemente amorfa, com muitas propriedades próximas às do diamante natural, como elevada dureza e baixo atrito. Seu uso como revestimento protetor para melhorar as características de dispositivos biomédicos foi estudado por outros grupos de pesquisa [37,38]. Em implantes, pode ser usado como revestimento de articulação (cabeça femoral de aço inoxidável, liga de cromo-cobalto ou liga Ti) para aumentar a resistência ao desgaste, diminuir o coeficiente de atrito e o desgaste do componente acetabular. Pode também ser utilizado para o revestimento de hastes de liga de cromo-cobalto, para melhorar a ligação do cimento ósseo ao implante cimentado ou, para hastes não cimentadas, servir como barreira de difusão e evitar o contato entre a camada metálica e o osso [39]. Pode também reduzir a liberação de íons metálicos dos implantes, característica importante dos dispositivos para fixação de fratura, como placas e parafusos ortopédicos [40,41] e para cirurgia buco-maxilofacial [42]. Alguns destes dispositivos revestidos com DLC encontram-se disponíveis comercialmente [38,43].

Estes e muitos outros estudos são realizados com o objetivo de utilizar as excelentes propriedades dos revestimentos de diamantes e criar dispositivos biomédicos mais confiáveis e duradouros. Tanto as propriedades mecânicas como os processos de formação do diamante serão explicados nos capítulos seguintes.

## 2.5 Propriedades do diamante

Além de seu valor comercial como joia, o diamante é utilizado em diversas aplicações industriais, das mais delicadas às mais brutas tarefas, passando também pela biomedicina. Como excelente condutor térmico (cinco vezes melhor que o cobre) pode ser utilizado em atividades de gestão térmica. O fato de ser considerado o material mais duro do mundo (módulo de Young – 1000 GPa) torna-o excelente para o revestimento de ferramentas de corte e perfuração. Seu baixo coeficiente de atrito (0.05 – próximo ao do teflon) o coloca entre os futuros materiais para revestimento em próteses biomédicas [44].

Os filmes de diamante policristalino crescido em CVD têm suas propriedades fortemente influenciadas por sua estrutura cristalina, ou seja, dependendo da orientação e tamanho de grãos ou da pureza do revestimento, podem-se obter propriedades diferentes. Isto tem influência em propriedades como resistência à fratura, transparência óptica, fator de perda dielétrica e condutividade térmica. Pode-se, dessa forma, criar diferentes classes do material, otimizando seu custo e desempenho baseados em aplicações específicas. A classe óptica deste diamante, por exemplo, exibe uma transparência óptica maior que aquele obtido exclusivamente para aplicações mecânicas, que possui uma resistência mecânica maior. Diamantes para aplicações térmicas foram crescidos em CVD e oferecem um equilíbrio entre uma boa condutividade térmica e custo [45].

**Tabela 2 - Propriedades físicas do diamante natural e crescido artificialmente**

	<i>Natural</i>	<i>Sintético</i>	<i>Policristalino</i>	<i>Filme Fino</i>
<b>Propriedades Físicas</b>				
Densidade (g/cc)	3,51 - 3,52	3,20 - 3,52	3,00 - 4,00	2,65
Constante de Rede, a (Å)	3,5597			
<b>Propriedades Mecânicas</b>				
Dureza, Knoop	8000			
Microdureza, Knoop (GPa)	58,0 - 88,0 Fases (110), (111) 56,0 - 102,0 Face (001)	54,0 - 84,0	49,0 - 78,0	65
Microdureza, Vickers (GPa)	98,0 Face (111) 88,0 - 147,0 Face (001)	88,0 - 108,0 Tipo 1b 108,0 - 145,0 Tipo 11a	25,0 - 98,0	29,0 - 118,0
Dureza, Mohs	10			
Dureza Abrasiva	140000			
Módulo de Elasticidade (GPa)	700 - 1200	800 - 925	749 - 953	536 - 1035
Resistência à Compressão (MPa)	8680 - 16530	4500 - 5800	1900 - 6900	
Razão de Poisson	0,100 - 0,290	0,200	0,0700 - 0,200	
Tenacidade (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3,4	6,00 - 10,7	6,00 - 8,80	

### **2.5.1 Propriedades mecânicas**

As excelentes propriedades mecânicas dos revestimentos de diamante (Tabela 3) são derivadas da força das ligações carbono-carbono que formam o mineral. Como a movimentação dos átomos é muito difícil, o diamante possui uma dureza elevada. A alta dureza também proporciona um comportamento excepcional quanto à abrasão.

Os filmes policristalinos de diamante têm o seu módulo de Young e dureza altamente influenciados pela presença de contornos de grão. Seus valores foram medidos com um auxílio de um microdurômetro de baixa carga [46] e podem ser comparados com aqueles obtidos para o diamante natural.

### **2.5.2 Propriedades Tribológicas**

Recentemente, o interesse na produção de filmes de diamante com baixa rugosidade em substratos metálicos e cerâmicos para o uso em diversas aplicações de engenharia aumentou consideravelmente. A razão para este interesse está no fato de que as propriedades do diamante, isto é, a elevada dureza, rigidez e condutividade térmica bem como a impermeabilidade em meio ácido e salino são excepcionais e excedem em muito as propriedades de outros materiais já estudados. Além disso, as superfícies de um diamante clivado possuem um dos coeficientes de fricção mais baixos dentre todos os materiais. A combinação destas qualidades em um só material é ideal para aplicações tribológicas altamente exigentes [47].

Os filmes de diamante microcristalino de alta-qualidade (MCD) possui a maioria das propriedades excepcionais do diamante natural. Sua rugosidade aumenta ao mesmo tempo em que a espessura do filme depositado fica maior. Essa rugosidade impede o uso imediato deste tipo de filme na maioria das aplicações de usinagem e desgaste. Como alternativa surgem os revestimentos de diamante nanocristalinos, que possuem uma rugosidade muito menor (25 nm, rms) e um coeficiente de atrito entre 0.05-0.1, dependendo do ambiente de ensaio (Figuras 2 e 3). Os grãos destes filmes são extremamente pequenos (10-30 nm) e sua superfície final apresenta uma rugosidade entre 20-40 nm [47].

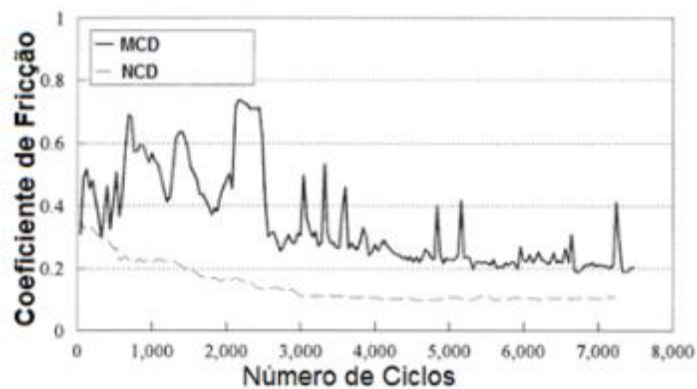


Figura 1 - Coeficiente de fricção para diamantes microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD) em ambiente aberto (adaptado de [47])

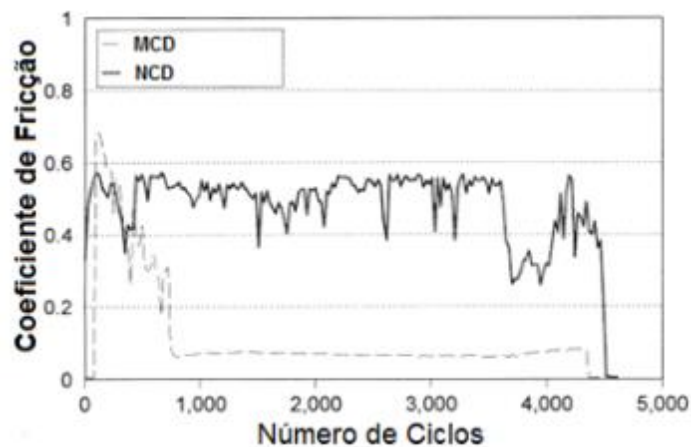


Figura 2 - Coeficiente de fricção para diamante monocristalino (MCD) e nanocristalino (NCD) em ambiente seco com N<sub>2</sub> (adaptado de [48])

## 2.6 Deposição por CVD

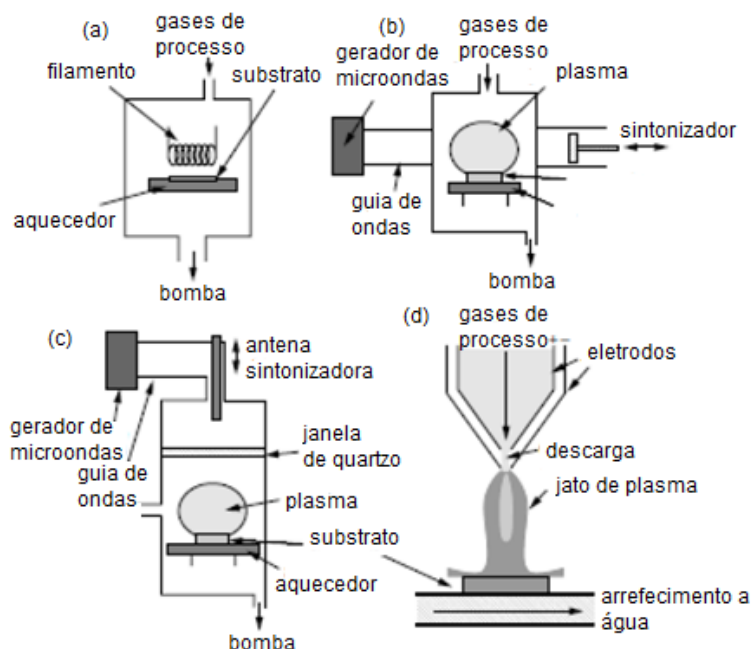
O interesse na utilização do diamante como revestimento em próteses articulares dá-se devido às suas excelentes propriedades de engenharia, como uma elevada resistência ao desgaste e corrosão, elevada dureza e um baixo coeficiente de atrito, resultado das ligações carbono-carbono e do difícil deslocamento dos átomos que o formam. Outro aspecto interessante é a sua elevada biocompatibilidade, que já foi avaliada como sendo tão boa quanto à do titânio [7].

O interesse em crescer diamante artificialmente surgiu devido à dificuldade em utilizar o mineral retirado da natureza em atividades que não requisitassem apenas a sua utilização em joalheria, além de seu preço e escassez. Diversas técnicas, como a HPHT (*High Pressure High Temperature*), foram criadas ao longo dos anos e, para o crescimento de filmes, nenhuma é mais eficiente do que a deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD). Neste método,

um gás precursor (geralmente CH<sub>4</sub>) é diluído em excesso de hidrogênio e lançado em uma câmara à baixa pressão, por volta de 20-30 Torr. O crescimento do filme se dá na superfície do substrato por meio de um ativador térmico, como um filamento quente, uma descarga elétrica em corrente contínua (DC), frequência de rádio (RF) ou microondas, além de chama de combustão com tocha de oxiacetileno (Fig.4).

O diamante produzido por CVD possui propriedades muito próximas ao diamante encontrado na natureza, porém pode ter sua estrutura controlada através dos parâmetros de deposição. Diferentemente do método de crescimento de diamante HPHT, o método CVD surge como alternativa utilizando baixas pressões com o objetivo de obter filmes de diamante policristalino, enquanto que com o método HPHT só é possível obter monocristais.

*William G. Eversole* da *Union Carbide Corporation* (EUA) pode ser considerado o pioneiro no crescimento de diamante utilizando baixas pressões e baixas temperaturas, no ano de 1952. Seu trabalho foi aprimorado nos anos 70 por *Angus et al*, que fizeram crescer um filme dopado com boro em grãos de diamante (*seeding*), e por *Derjaguin et al.*, através de experiências físico-químicas, porém essa aplicação não era realista, pois a taxa de deposição era extremamente lenta ( $\approx 1\text{nm/h}$ ) e requeria um substrato de grão de diamante. Esse problema foi resolvido em 1982, quando *Matsumoto et al* utilizaram filamentos quentes ( $\approx 2000^\circ\text{C}$ ) para ativar o hidrogênio e os hidrocarbonetos [48, 49].



**Figura 3 - Reatores CVD de baixa pressão: (a) Filamento quente, (b) Reator de plasma por microondas 'tipo-NIRIM', (c) Reator de plasma por microondas 'tipo-ASTEX', (d) Jato de arco DC (tocha de plasma) (adaptado de [11])**

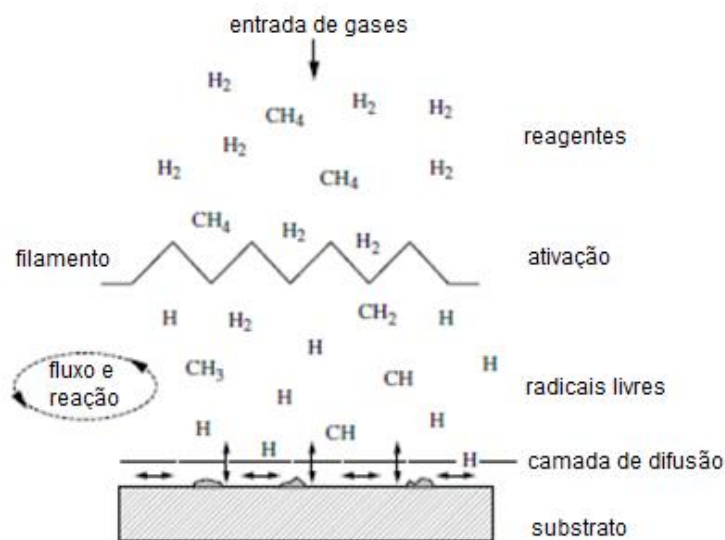


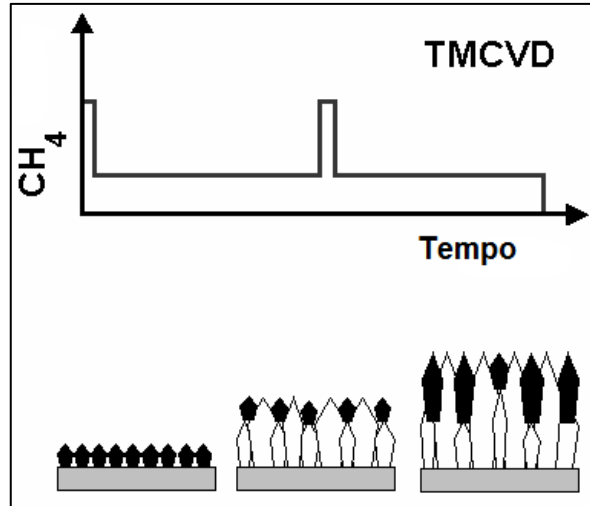
Figura 4 - Reação dentro da câmara de deposição para a obtenção do diamante (adaptado de [11])

## 2.7 Time Modulated CVD (TMCVD)

O processo de deposição pode ser otimizado ao utilizar-se uma técnica já conhecida na engenharia de superfície, e que consiste na deposição em camadas do filme requerido. No caso dos filmes de diamante, sabe-se que quanto maior o tempo de deposição, maior o tamanho dos grãos, prejudicando sua rugosidade final e consequentemente limitando o seu uso em aplicações que exigem um controle desse parâmetro, como na biomecânica [50].

Sabe-se que o processo de nucleação ocorre em altas concentrações de metano, porém essa situação promove a incorporação de grafite no filme, reduzindo a qualidade do diamante. Por outro lado, a baixa concentração de hidrocarbonetos faz com que o hidrogênio ataque as impurezas do revestimento. A partir dessas informações conclui-se que para um filme de diamante com propriedades adequadas, deve-se controlar a nucleação em alta taxa de metano e o seu crescimento, por um período mais longo, em baixas taxas de metano (Figura 6).





**Figura 5 - Processo TMCVD e a dinâmica de crescimento do diamante após variação da quantidade de  $\text{CH}_4$  (adaptado de [50])**

Para determinar o tempo em que o sistema deve levar para renovar o gás dentro da câmara utiliza-se um modelo baseado na Lei de Boyle, assumindo que os gases no interior são ideais devido à baixa pressão.

$$V_1 P_1 = V_2 P_2 \quad (1)$$

Onde  $V_1$ ,  $P_1$ ,  $V_2$  e  $P_2$  são o volume por minuto e a pressão do gás que entra no sistema e do gás que já lá está, respectivamente. O resultado ( $V_2$ ) é utilizado para se obter o tempo, dado por:

$$t = \frac{V_T}{V_2} \quad (2)$$

onde  $V_T$  é o volume total do sistema.

O processo de TMCVD promove uma segunda nucleação após o crescimento do diamante utilizando-se da injeção de metano em diferentes concentrações. Os filmes obtidos através deste método possuem uma rugosidade menor devido ao menor tamanho de grãos e taxas de crescimento maiores do que aqueles obtidos pelo CVD tradicional (Figura 7).

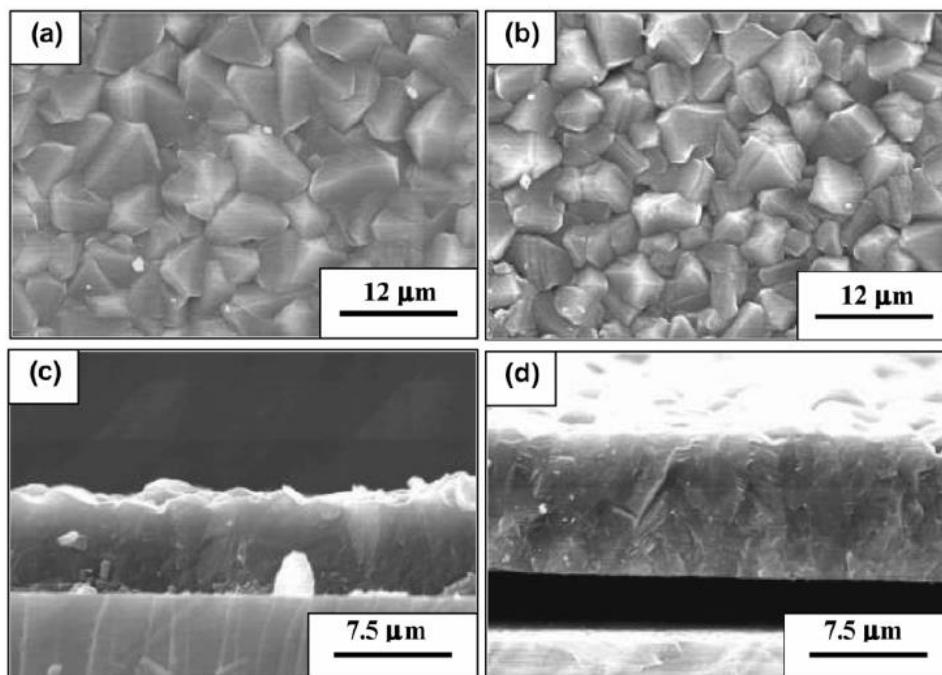


Figura 6 - Imagens MEV da superfície de filmes de diamante (a, b) e seus perfis (c, d). Os filmes foram obtidos usando CVD convencional (a, c) e TMCVD (b, d) (retirado de [51])

## 2.8 Tipos de diamante CVD

O processo de deposição por vapor químico pode ser ajustado para que diferentes tipos de filmes sejam obtidos, classificados pela forma e tamanho dos cristais que formam o filme final. É muito comum descrever o diamante CVD por uma das quatro categorias baseadas no tamanho dos cristais. Primeiramente, tem-se o cristal único de diamante (SCD – *Single Crystal Diamond*), crescido em cima de uma gema ou pelo processo HPHT. Duas formas de diamante policristalino apresentam-se a seguir: microcristalino (MCD – *microcrystalline Diamond*) e nanocristalino (NCD – *nanocrystalline Diamond*). O primeiro representa os filmes com tamanho de grãos entre 1  $\mu\text{m}$  e 1 mm, enquanto o segundo abrange os filmes com tamanho de grãos entre 10 nm até poucas centenas de nanômetro. Finalmente tem-se o outro extremo onde estão os diamantes ultrananocristalinos (UNCD – *ultrananocrystalline Diamond*), abrangendo os materiais compostos de grãos irregulares de diamante menores que 10 nm em uma matriz de carbono  $\text{sp}^2$  [12].

Como neste estudo os parâmetros de deposição utilizados preveem uma formação policristalina, apenas os três últimos tipos serão explicados.

### 2.8.1 Diamante Microcristalino (MCD)

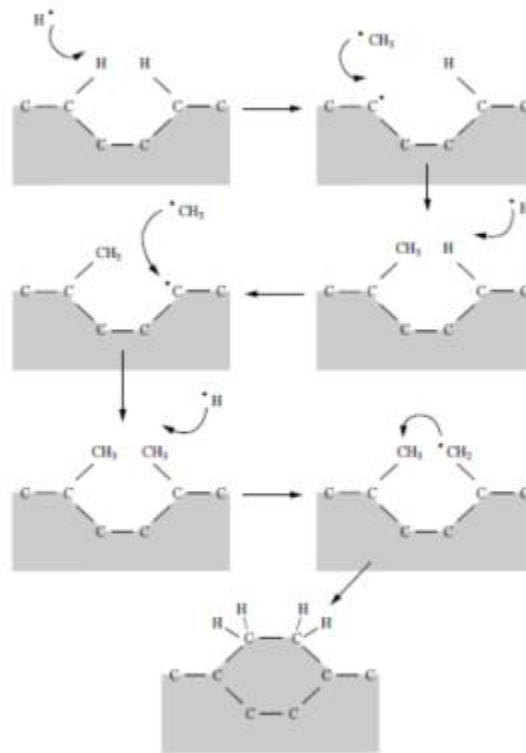
Os complexos processos químicos e físicos que ocorrem durante o crescimento do diamante CVD abrangem muitas características diferentes, mas que estão relacionadas. Os gases

são primeiramente misturados na câmara antes de difundirem através da superfície do substrato. No caminho eles passam pela região de ativação (como os filamentos quentes, por exemplo) que faz com que as moléculas se fragmentem em radicais reativos e átomos, criando íons e elétrons, e aquece o gás até temperaturas próximas dos 1000 K. Após a região de ativação, esses fragmentos esfriam, mas continuam se misturando e tornam-se um conjunto complexo até alcançarem a superfície do substrato. Neste ponto podem ocorrer adsorção e reação deste conjunto com a superfície, retorno à fase gasosa, ou então a difusão em torno da superfície até que uma região apropriada para a reação seja encontrada [12].

O crescimento do diamante microcristalino por CVD pode ser descrito simplificado, embora o processo real seja muito mais complexo. Durante esta fase, a superfície está quase totalmente saturada de hidrogênio. Isto faz com que os locais onde o conjunto de hidrocarbonetos possa adsorver sejam limitados, e também ocorra o bloqueio dos locais de migração uma vez adsorvida. Como mostrado na figura 8, um H atômico subtrai um H da superfície para formar  $H_2$ , deixando para trás um local reativo da superfície. Este local pode reagir com outro átomo de H próximo, retornando à situação estável anterior. Se um radical  $CH_3$  da fase gasosa colide com a superfície reativa, pode-se adicionar um carbono à rede.

A importância do H neste processo é tão grande, que sua concentração dentro da câmara de deposição é sempre elevada. As principais tarefas do H atômico no sistema são:

- Remover o carbono  $sp^2$  grafítico de volta à fase gasosa, devido ao fato de atacar o carbono grafítico  $sp^2$ , deixando na superfície apenas grupos de diamante.
- Reagir com compostos neutros em fase gasosa, como o  $CH_4$ , para criar radicais, no caso  $CH_3$ , que podem se posicionar em lugares apropriados na superfície.
- Ligar-se em ligações pendentes formando novos compostos para evitar a grafitação da superfície.
- Quebrar cadeias de hidrocarbonetos em pequenos pedaços para prevenir a formação de polímeros na fase gasosa, que poderiam eventualmente depositar-se na superfície e inibir o crescimento do diamante.

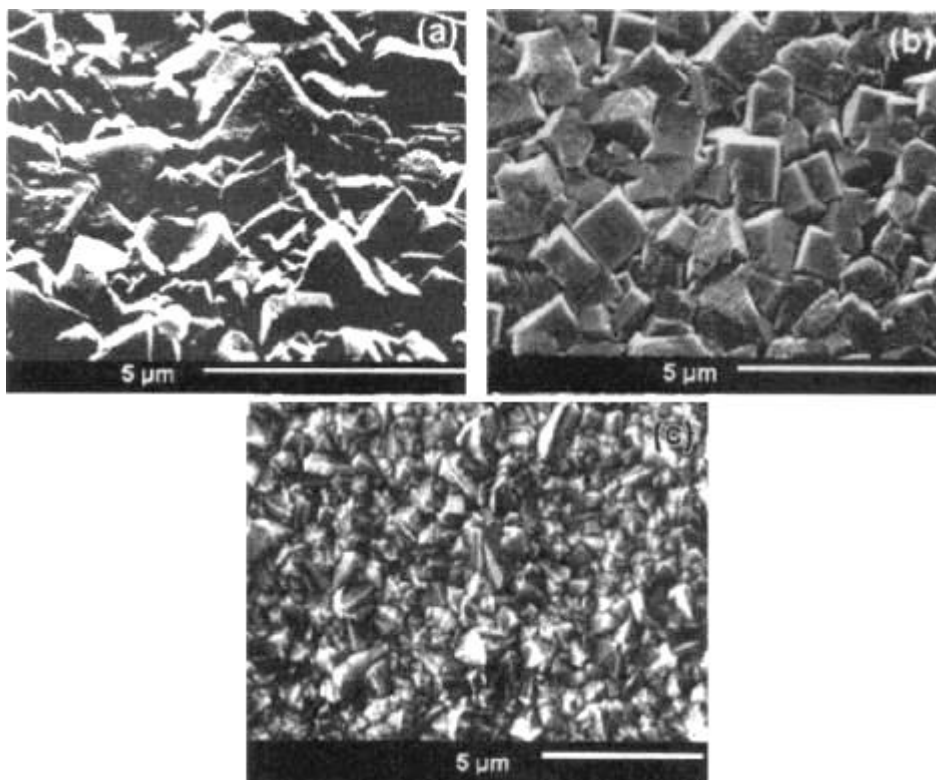


**Figura 7 - Diagrama simplificado das reações que ocorrem durante a fase de crescimento do diamante [11]**

Para descrever a rede cristalina, pode-se utilizar um sistema de coordenadas  $x, y, z$ . Para o diamante, as três superfícies mais importantes para adsorção e crescimento são a quadrada (100), triangular (111) e a superfície menos bem definida (110) (Figura 9). A cinética medida para o crescimento de diamante microcristalino em cada uma dessas três superfícies tem taxas que dependem de forma diferente da temperatura e da composição do gás. Esta característica pode ser usada para controlar a morfologia dos cristais obtidos, caracterizada na faixa de  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ . O parâmetro de rede ( $\alpha$ ) é frequentemente utilizado para determinar a forma dos cristais, e pode ser obtido através da expressão (3) [51].

$$\alpha = \sqrt{3} \left( \frac{v_{100}}{v_{111}} \right) \quad (3)$$

Na expressão (3),  $v_{100}$  e  $v_{111}$  são as velocidades de crescimento nas direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ , respectivamente. Para filmes microcristalinos, o parâmetro de rede controla a textura do filme, e ao controlar o valor de  $\alpha$  os filmes podem crescer com estruturas predominantemente triangulares (111), quadradas (100) e com morfologias aleatórias (110).



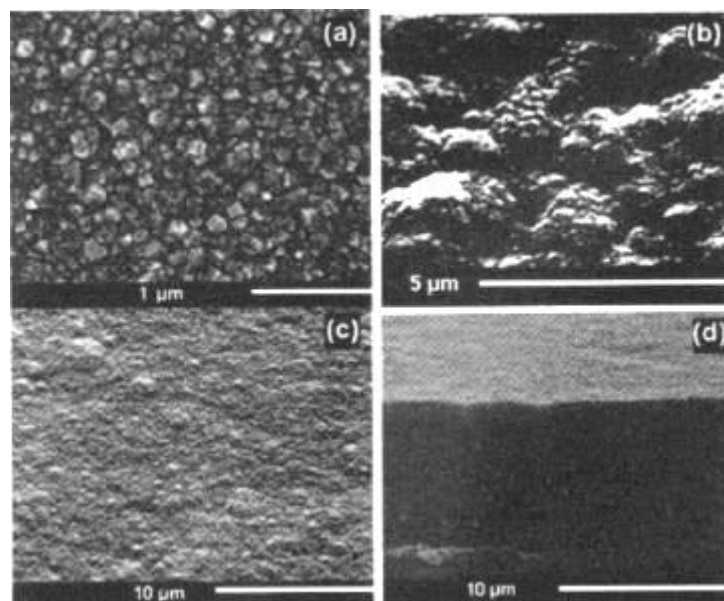
**Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de diferentes morfologias do filme de MCD produzido por CVD. (a) facetas triangulares (111), (b) facetas quadradas e (c) facetas aleatórias [12]**

### 2.8.2 Diamante Nanocristalino

Para algumas aplicações específicas, como em sistemas micro-eletromecânicos, o uso de diamante microcristalino não seria adequado devido ao grande tamanho dos grãos. Os esforços para obter filmes de diamante nanocristalinos (NCD) resultaram em revestimentos com dureza e resistência ao desgaste elevados, enquanto um menor tamanho de grão permite que sejam utilizados como substitutos ao MCD [52,53].

Não há uma definição rigorosa para classificar um NCD, a não ser aquela referente ao tamanho do grão, tipicamente entre 10-500 nm, embora mesmo essa faixa possa sofrer alterações. Além disso, muitos dos filmes classificados como NCD possuem características diferentes e métodos de deposição. Um tipo de filme NCD é resultado da deposição utilizando as condições padrão de crescimento (como nos filmes de MCD) seguida de uma densidade de nucleação inicial muito elevada. Esses filmes exibem um crescimento colunar, como o MCD, porém apresentam cristais em tamanho nanométrico. Como há pouca ou nenhuma re-nucleação, se a espessura do filme estiver por volta de 1 μm, ele se torna microcristalino. Este tipo de NCD pode ser considerado uma versão submicrométrica dos diamantes microcristalinos.

Outros tipos de NCD também podem existir sem ter nenhuma outra relação com o descrito anteriormente, pois podem conter uma parcela significativa de material não-diamante, e exibir nenhuma evidência de crescimento colunar, mesmo em espessuras de micrômetros. Alguns filmes possuem uma aparência arredondada, denominada “ballas” ou “couve-flor” (Figura 10). Outros podem crescer com superfícies perfeitamente planas com baixa rugosidade, permitindo a obtenção de melhores resultados quando comparados ao MCD [12].



**Figura 9 - MEV de algumas morfologias de NCD: (a) NCD nano-facetada. (b) morfologia "ballas" ou "couve-flor". (c) superfície plana nanométrica não-facetada e (d) sua seção transversal [12]**

A densidade de nucleação é uma das chaves para determinar o tipo de filme NCD que será depositado, e pode ser controlada pela densidade de abrasão e tamanho do pó de diamante utilizado no pré-tratamento do substrato. Se a abrasão for espaçada, o nanodiamante nucleia como ilhas isoladas que crescem de dentro para fora em estruturas “couve-flor”, que eventualmente resulta em um filme com esse aspecto. Uma nucleação mais densa pode ser atingida utilizando uma técnica multi-estágios desenvolvida por Rotter [54]: os substratos são primeiramente revestidos com uma camada fina de carbono amorfo hidrogenado (~10nm) sob condições normais de CVD, que formará também carbetos caso o substrato seja um formador de carbetos. Quase nenhum diamante cresce nestas condições devido à falta de pontos de nucleação. O substrato é então imerso em uma mistura de partículas de diamante em um banho ultrassônico.

Uma das formas mais comuns de se obter filmes NCD é simplesmente aumentar a concentração de  $\text{CH}_4$  na mistura gasosa, mantendo os níveis de energia relativamente baixos (filamentos quentes ou micro-ondas). Isso garante uma queda na razão  $[\text{H}_2]:[\text{CH}_4]$  e induz à

formação de cristais menores que 1  $\mu\text{m}$ . Neste caso o filme se torna pouco rugoso e com morfologia arredondada, enquanto a espessura do filme e o número de fronteira de grãos aumenta. Com a presença de carbono grafite na superfície, este tipo de filme é mais condutor que o filme MCD, uma vez que as fronteiras gráficas em volta e entre cada cristal fornece caminhos elétricos contínuos através do filme. Outra forma de depositar NCD é a utilização de uma mistura de  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ , técnica já realizada em reatores de filamentos quentes [55].

### 2.8.3 Diamante Ultra-nanocristalino

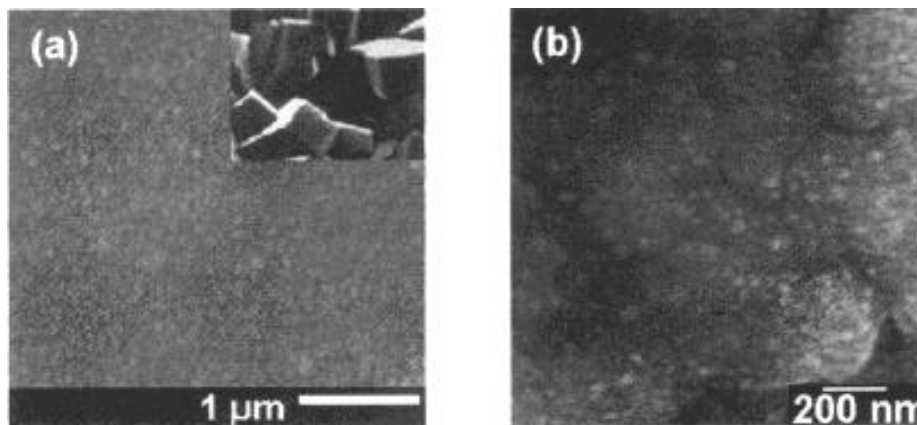
Os filmes de diamante ultra-nanocristalino (UNCD) são aqueles que apresentam cristais de diamante com tamanho inferior a 10 nm. A deposição desses filmes é descrita na literatura como uma reação em plasma CVD contendo 1%  $\text{CH}_4$  em argônio (Ar), com uma adição de 1% - 3%  $\text{H}_2$  para estabilizar o plasma. A pressão utilizada nesse processo é cerca de 10 vezes maior do que aquela para crescer MCD. Filmes UNCD também podem ser depositados utilizando uma mistura de gás  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2$  em um reator de filamentos quentes [56], porém com uma quantidade maior de  $\text{H}_2$  do que a deposição em plasma.

As duas principais diferenças entre filmes UNCD e os filmes NCD facetados ou em “couve-flor” consistem no tamanho (2-5 nm para os UNCD) e fronteiras de grão, que nos UNCD são relativamente limpas, com pouco carbono não-diamante, embora alguns carbonos  $sp^2$  possam aparecer nas fronteiras. Estes filmes não apresentam uma microestrutura definida (Figura 11), embora sejam compostos por grãos esféricos de diamante com fronteiras de grão abruptas e profundas. Não há evidências de crescimento colunar, o que garante uma independência entre a rugosidade da superfície e a espessura do filme.

As principais aplicações para este tipo de filme se encontram na área da eletrônica (dispositivos MEMS, biosensores e nanolitografia). Uma vez que a temperatura de deposição é reduzida devido ao Ar e ao plasma, filmes de UNCD podem ser depositados em temperaturas muito baixas (cerca de 400°C), e que permitem a deposição sobre dispositivos contendo Si.

A química de crescimento dos filmes UNCD ainda é alvo de inúmeros estudos, pois a reação ocorre de forma complexa e com poucas alterações pode-se sair de um filme ultra-nanocristalino para um filme em escala micro. Originalmente a hipótese era de que neste tipo de filme o principal radical da reação seria o  $\text{CH}_2$ , diferentemente dos grupos anteriores, em que o radical que rege a química de crescimento é o  $\text{CH}_3$ . Entretanto novos estudos [57] colocaram em dúvida a participação do  $\text{CH}_2$ , e a hipótese de que o filme UNCD poderia crescer em um ambiente completamente livre de hidrogênio nunca foi sustentada, sendo substituída pelo fato de que para crescer UNCD deve-se adicionar uma pequena porção de átomos de hidrogênio, seja pela decomposição do  $\text{CH}_4$  ou pela adição de 1% - 2%  $\text{H}_2$ . Curiosamente, UNCD e MCD podem ser depositados simultaneamente em diferentes partes do mesmo substrato em um ambiente

contendo  $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$  e plasma, devido a variações locais na química dos gases ou na temperatura dos substratos.



**Figura 10 - (a) MEV de um filme UNCD com imagem de um filme MCD na mesma escala para comparação. (b) MEV de alta resolução em um filme UNCD [12]**





## Capítulo 3 - Método experimental

De modo a analisar as características dos filmes nos substratos escolhidos realizou-se três deposições com características diferentes: uma convencional e duas TMCVD.

### **3.1 Primeira deposição (convencional)**

Amostras de Ti e Co-Cr foram retiradas de próteses da anca numa espessura de aproximadamente 3 mm. O tratamento superficial foi realizado através do lixamento das amostras em lixas de SiC até o grão 1200, seguindo-se o polimento com pasta de diamante, com o objetivo de proporcionar um meio propício para o crescimento do filme. Foram utilizadas soluções de pó de diamante de 1µm a ¼ µm.

Após o processo de polimento as amostras foram submetidas ao *seeding*, no qual são submersas em solução de 0,2 g de pó de diamante e 20 mL de metanol, e levadas ao banho ultrassônico por 2 horas. Por fim as amostras foram limpas com metanol e levadas à câmara de deposição, preparada com três filamentos de tântalo (0,20mm) a 10mm de distância do porta amostras, no qual as mesmas foram colocadas de forma centralizada para obter uma temperatura uniforme em toda a superfície de deposição. Após o fechamento da câmara iniciou-se o processo de vácuo até uma pressão de  $7,5 \times 10^{-4}$  Torr.

Com a pressão estabilizada em 30 Torr, gases puros de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar foram lançados para o interior da câmara de deposição. Uma mistura de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> é normalmente utilizada para a obtenção de filmes policristalinos com grãos medindo algumas dezenas de micrômetros, dependendo das condições de crescimento, propriedades do substrato e tempo de crescimento. A utilização do Ar proporciona um ambiente desejável para a formação de diamantes NCD ou então UNCD. A composição da mistura foi de 162 sccm (cm<sup>3</sup>/min) de Ar, 36 sccm de H<sub>2</sub> e 1,6 sccm de CH<sub>4</sub>, respeitando a proporção de 1%CH<sub>4</sub> em Ar e 1-5%CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub>, como sugerido pela literatura [56]. Em um tempo total de deposição de 7h30, a temperatura média medida por um termopar no porta amostras foi de aproximadamente 500 °C. A fonte de energia foi utilizada em uma voltagem de 27,2 V e uma corrente de 23 A, em valores médios.

### **3.2 Segunda deposição (TMCVD – Ti e Co-Cr)**

Após análise dos resultados obtidos na primeira deposição, alguns parâmetros importantes foram alterados, como a não utilização do Ar, e outro método (TMCVD) foi adotado. Quatro diferentes amostras, duas de Ti e duas de Co-Cr, receberam cada uma um tipo de ataque

químico após o lixamento e polimento semelhantes ao descrito no item 3.1. Das amostras de Ti, uma delas (denominada Ti (1)) recebeu um ataque químico com o reagente de Kroll (6mL HNO<sub>3</sub>+ 3mL HF+1000mL H<sub>2</sub>O), utilizado para atacar o titânio e danificar a superfície, proporcionando novos sítios para acomodar os grãos de diamante [58], enquanto a outra (Ti (2)) recebeu apenas o tratamento superficial com pasta de diamante e pré-nucleação em *seeding*. As duas amostras de Co-Cr também receberam um ataque químico a fim de danificar a superfície do material [59-62]. Para a amostra denominada Co-Cr (1) foi utilizado o reagente de Murakami (10g K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)+10g KOH+100mL H<sub>2</sub>O) e para a amostra Co-Cr (2) utilizou-se uma solução mais forte composta de reagente Murakami+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> puros foram liberados para dentro do sistema numa concentração de 200 sccm e 6 sccm (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=3%), respectivamente. A fonte de calor foi ligada ajustando a tensão e a corrente de forma que obtivesse uma luz clara com tonalidade branca dentro da câmara.



**Figura 11 - Reator HFCVD instalado no TEMA.**

O processo TMCVD foi utilizado com um período de nucleação (alto teor de CH<sub>4</sub>) de 5 minutos e de crescimento (baixo teor de CH<sub>4</sub>) de 55 minutos. O fluxo de H<sub>2</sub> manteve-se constante durante todo o período de deposição, como mostrado na tabela 4. Primeiramente fez-se uma deposição de 120 minutos, porém após análise microscópica decidiu-se somar mais 120 minutos de deposição, totalizando quatro horas.

**Tabela 3 - Informações da segunda deposição (TMCVD).**

Tempo (min)	Temperatura (°C)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	Voltagem (V)	Corrente Elétrica (A)	Pressão (Torr)
5	724	200	6	23,6	14,5	30
60	712	200	2	23,6	14,4	
65	588	200	6	25,2	11,8	
120	575	200	2	25,3	11,8	
5	618	200	6	25,7	17,8	30
60	673	200	2	29	11,9	
65	700	200	6	28,7	15	
120	738	200	2	28,5	15,5	

Ao fim do processo a fonte de calor foi desligada de forma gradual, para que a taxa de resfriamento fosse a mais constante possível. Os gases foram liberados e a câmara voltou à atmosfera ambiente, sendo aberta em seguida para a retirada das amostras e dos filamentos partidos pela contração térmica.

### 3.3 Terceira Deposição (TMCVD - Ti)

A terceira e última deposição foi necessária para determinar a qualidade do diamante depositado sobre o Ti, já que este apresentou os melhores resultados nas deposições anteriores ao ser comparado com o Co-Cr. Foram utilizadas as mesmas condições da segunda deposição em duas amostras de Ti com 5mm de diâmetro, porém não se fez uso de nenhum tipo de ataque químico. As informações retiradas durante a deposição são mostradas na tabela 5.

**Tabela 4 - Informações da terceira deposição (TMCVD - Ti)**

Tempo (min)	Temperatura (°C)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	Voltagem (V)	Corrente Elétrica (A)	Pressão (Torr)
5	650	200	6	22,5	16,6	30
60	670	200	2	22,9	15,8	
65	632	200	6	23,0	16,0	
120	650	200	2	22,7	17,1	
125	639	200	6	22,8	17,4	
180	686	200	2	22,4	18,8	
185	649	200	6	22,7	18,3	
240	668	200	2	22,0	18,9	

### 3.4 Caracterização dos revestimentos

Os revestimentos foram observados primeiramente em microscópio óptico, porém este fornece pouca informação acerca da qualidade do revestimento e sua morfologia. Uma análise mais profunda neste caso é necessária, e um dos métodos mais comuns e eficazes é o da Microscopia Eletrônica de Varredura. Como o funcionamento e a obtenção da imagem ocorrem através da aceleração de elétrons, para materiais não condutores deve-se depositar uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutivo (neste caso carbono) por evaporação de alto vácuo ou *sputter* de baixo vácuo. As imagens obtidas em um equipamento *Hitachi S-4100* possuem alta resolução e permitem uma análise mais detalhada dos materiais.

O tipo de diamante formado pode ser verificado através do Espectro de Raman, que utiliza um feixe de luz monocromática espalhado sobre a superfície de análise para retirar informações químicas e estruturais. Os filmes de diamante podem se apresentar em 3 tipos diferentes (MCD, NCD, UNCD) e o espectro de Raman é capaz de identificar isso de acordo com a intensidade e o comprimento de onda obtidos. Uma única e afiada linha de Raman para  $1332\text{ cm}^{-1}$  representa os diamantes microcristalinos, para  $1150$ ,  $1332$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  tem-se os diamantes nanocristalinos. Os diamantes ultra-nanocristalinos são identificados pelos picos em  $1150$ ,  $1350$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  (Figura 13) [63]. Neste trabalho as análises foram realizadas em um espectrômetro de *Raman JOBIN YVON (HORISA) – HR800 UV* com comprimento de onda de  $532\text{ nm}$ .

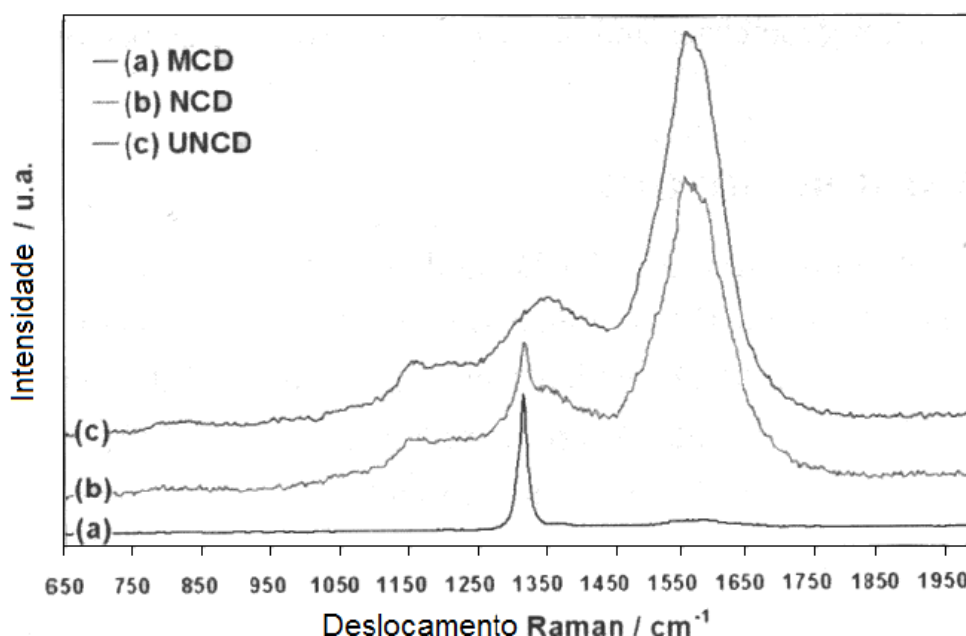


Figura 12 - Espectro de Raman com radiação ultravioleta (325nm) para: (a) filme de diamante MCD, (b) filme de diamante NCD do tipo "ballas" e (c) filme de diamante UNCD (adaptado de [12])

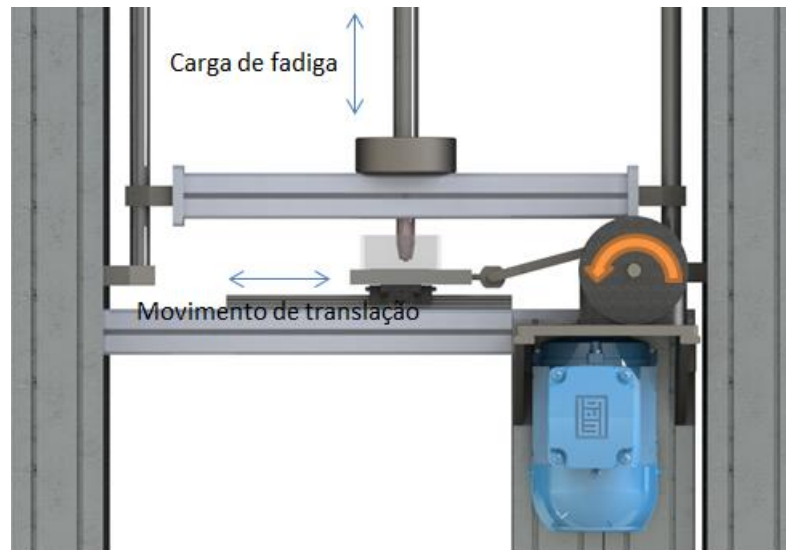
### 3.5 Dispositivo de avaliação de desgaste linear

Para avaliar o desgaste dos revestimentos obtidos através da deposição por CVD foi proposto um modelo de tribômetro linear capaz de simular as cargas aplicadas no quadril durante o ciclo de marcha. A utilização deste tipo de dispositivo servirá para uma análise preliminar do comportamento dos pares de contato em condições de desgaste e aqueles que apresentarem os melhores resultados quanto ao coeficiente de atrito e resistência ao desgaste poderão ser estudados com mais profundidade em simuladores mais completos.

O sistema sugerido é constituído por um mecanismo biela-manivela acoplado ao suporte do contra-corpo e a um motor elétrico, responsável pela movimentação do dispositivo. A amostra é presa ao módulo de carga do tribômetro e permanece fixo durante os ensaios, existindo apenas o movimento linear do suporte do contra-corpo (Figuras 13 e 14).

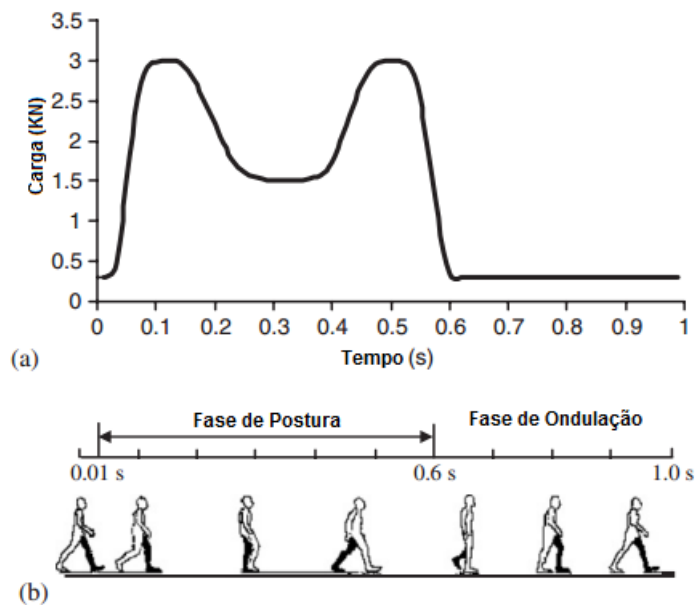


**Figura 13 - Visão geral do dispositivo acoplado à torre do tribômetro**



**Figura 14 - Detalhes do movimento de translação e das cargas aplicadas sobre o par de contato**

Os simuladores de desgaste são desenvolvidos sob as condições impostas pela norma ISO 14242-1. No caso do dispositivo sugerido, apenas algumas destas condições podem ser adotadas ou adaptadas, devido à limitação do tipo de mecanismo e de movimento propostos. O esforço cíclico especificado pela norma tem como objetivo representar as fases de postura e ondulação durante o ciclo de marcha (Figura 15).



**Figura 15 - Variação das condições dinâmicas: (a) da carga vertical e (b) do ciclo de marcha (adaptado de [64])**

Yoshida *et al* obtiveram os picos de pressão na articulação do quadril durante diferentes atividades realizadas no dia-a-dia [65]. A máxima pressão obtida foi durante o processo de sentar-se em uma cadeira, com um pico de 9,36 MPa. Com essa informação pode-se dimensionar a área do corpo de prova baseado nas capacidades máximas do tribômetro através da equação 4:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

As dimensões do contra-corpo foram definidas pela área máxima de deposição do reator HFCVD utilizado, que dispõe de no máximo 60 cm para uma deposição homogênea. O curso máximo permitido também é dependente dessa dimensão. O inversor de frequência usado no motor elétrico é responsável por manter um período de 1 s.





## Capítulo 4 - Resultados e discussão

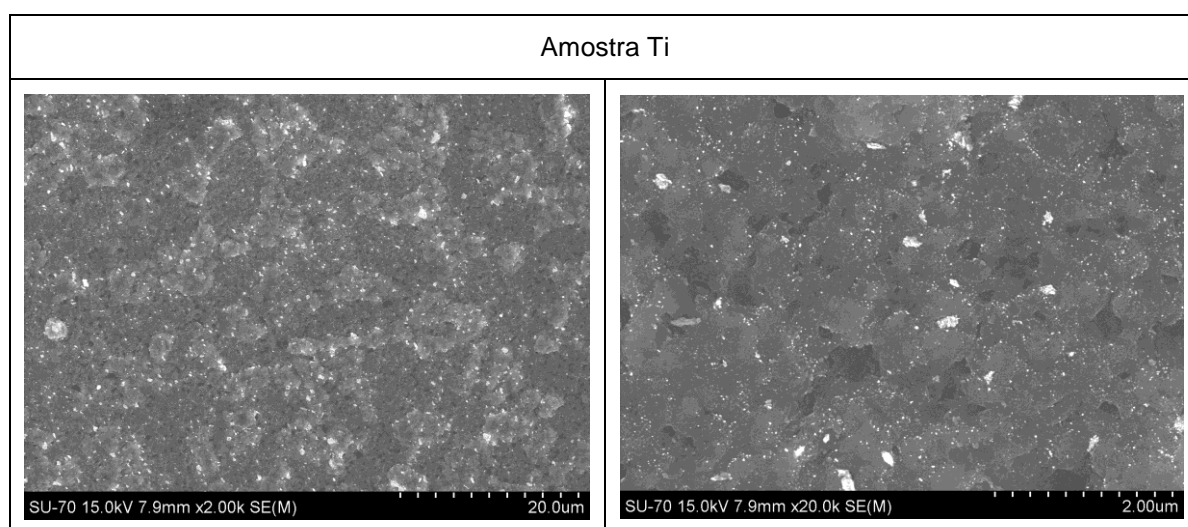
Os resultados obtidos após as deposições foram avaliados levando em consideração os outros trabalhos realizados já citados no estado da arte. Duas condições diferentes de deposição foram testadas em três ensaios, utilizando 8 amostras, como mostrado na tabela 6.

**Tabela 5 – Resumo das amostras depositadas**

Identificação	Parâmetros de deposição	Pré-tratamento
Amostra Ti	CVD Convencional - CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /Ar	Nenhum
Amostra Cr-Co	CVD Convencional - CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /Ar	
Amostra Ti (1)	TMCVD - CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	Reagente de Kroll
Amostra Ti (2)		Nenhum
Amostra Cr-Co (1)		Reagente de Murakami
Amostra Cr-Co (2)		Reagente de Murakami + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Amostra Ti (A)		Nenhum
Amostra Ti (B)		

### 4.1 Primeira deposição

As amostras submetidas ao método CVD convencional utilizando uma mistura CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar (Amostra Ti e Amostra Co-Cr) foram avaliados através do SEM, conforme mostrado nas tabelas 7 e 8.



**Figura 16 - Imagem de MEV após deposição de diamante em Ti**

A deposição em Ti nesse ambiente não apresentou crescimento extenso do filme de diamante. São observados apenas alguns pontos dispersos na superfície, porém sem formação definida. A baixa temperatura resultante da utilização do Ar inibe o crescimento do filme, principalmente em reatores de filamentos quentes, nos quais a fonte de energia é extremamente baixa quando comparada com outros métodos de deposição como o MOCVD, por exemplo.

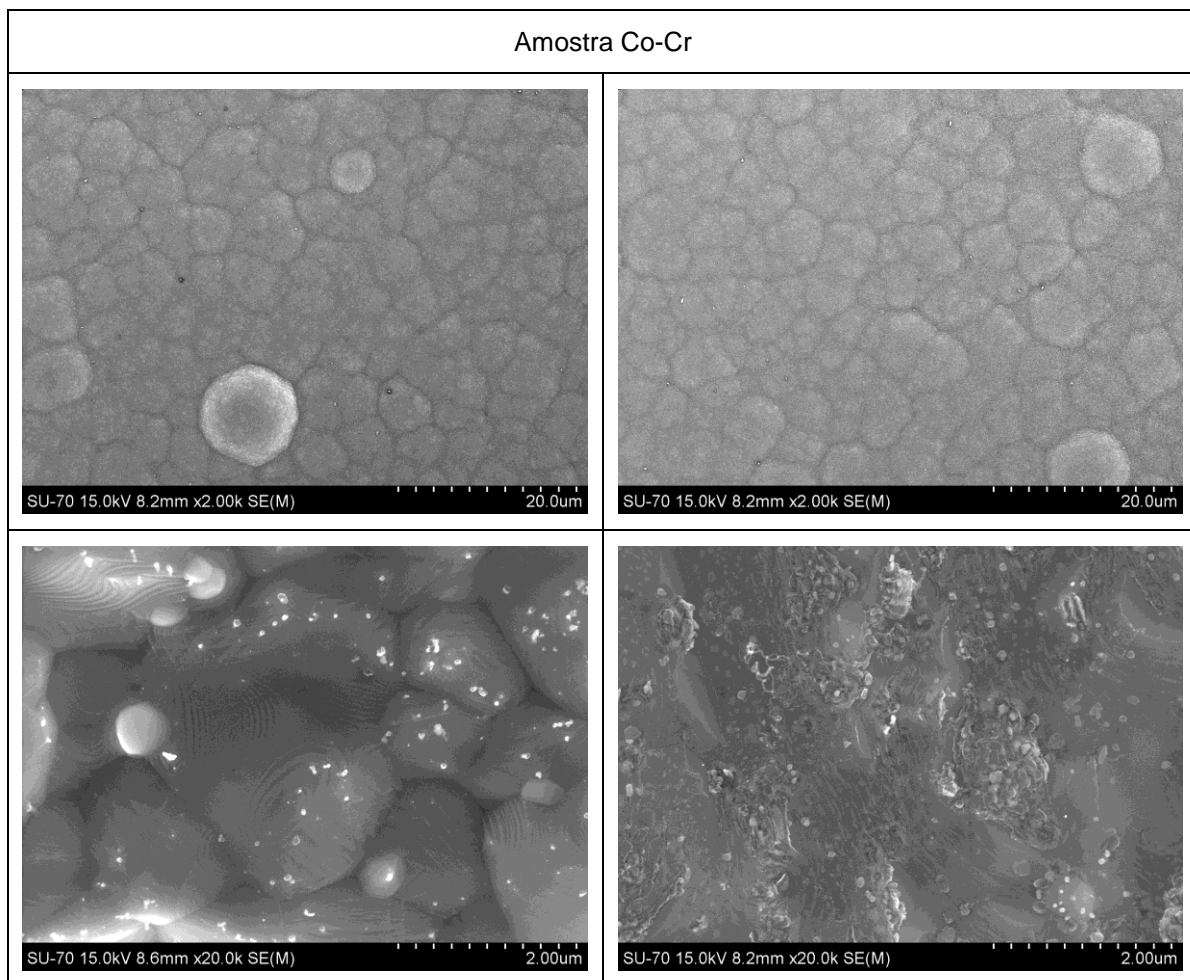


Figura 17 - Imagens de MEV dos filmes de diamante após deposição em Co-Cr

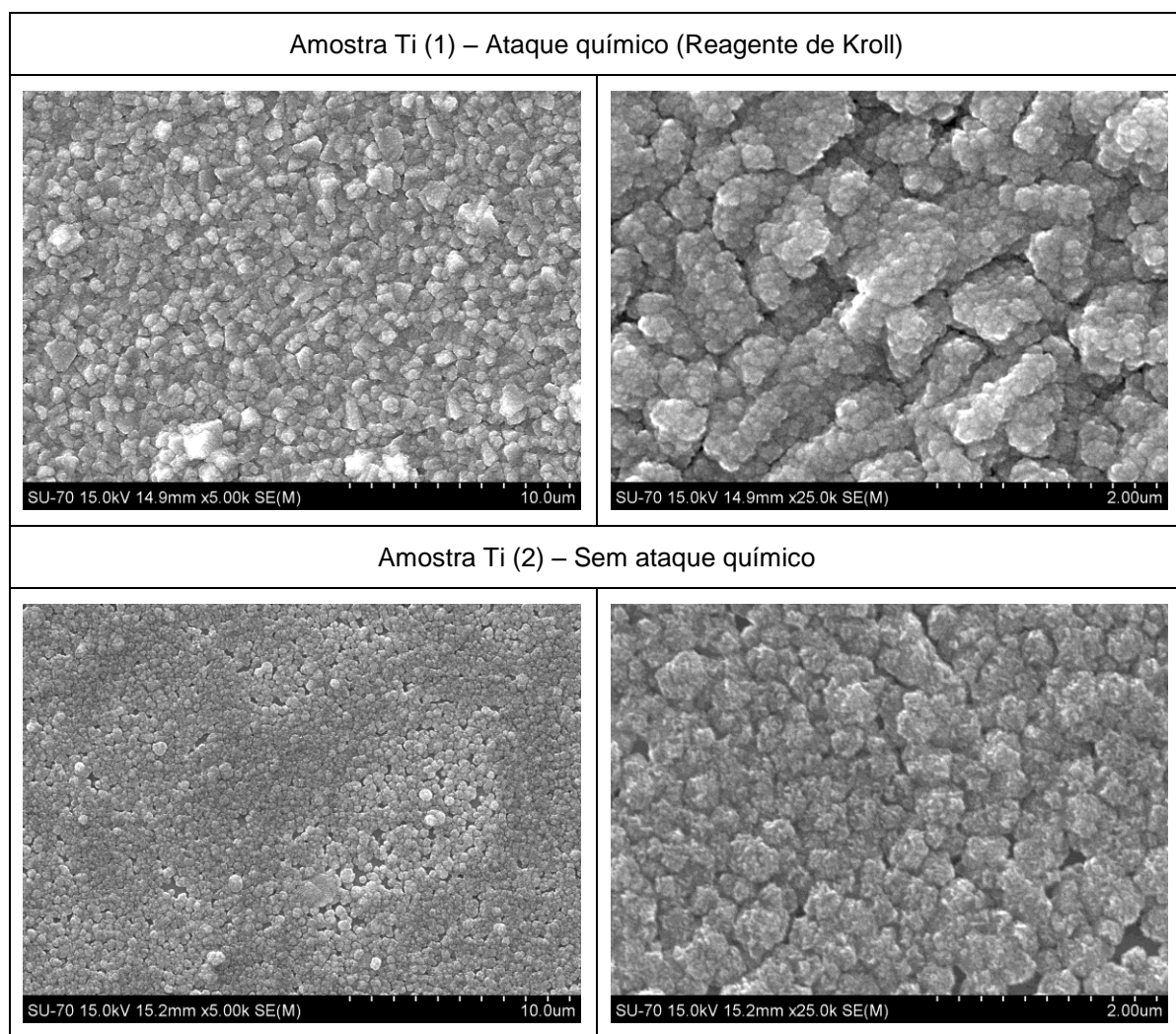
O substrato de Co-Cr também não apresentou uma formação contínua de revestimento, e em alguns raros pontos observou-se a nucleação de grãos de diamante, porém estes podem ser relacionados com a pré-nucleação feita através do polimento e do *seeding* realizada antes da deposição. Sabe-se também que o cobalto inibe a nucleação do filme de diamante e privilegia a formação de grafite na superfície [66].

A baixa nucleação apresentada foi crucial para a abordagem de outro método de deposição. O TMCVD promove o crescimento e a nucleação do diamante em momentos distintos,

o polimento com pasta de diamante e o *seeding* ajudam nesta tarefa proporcionando os primeiros pontos de nucleação.

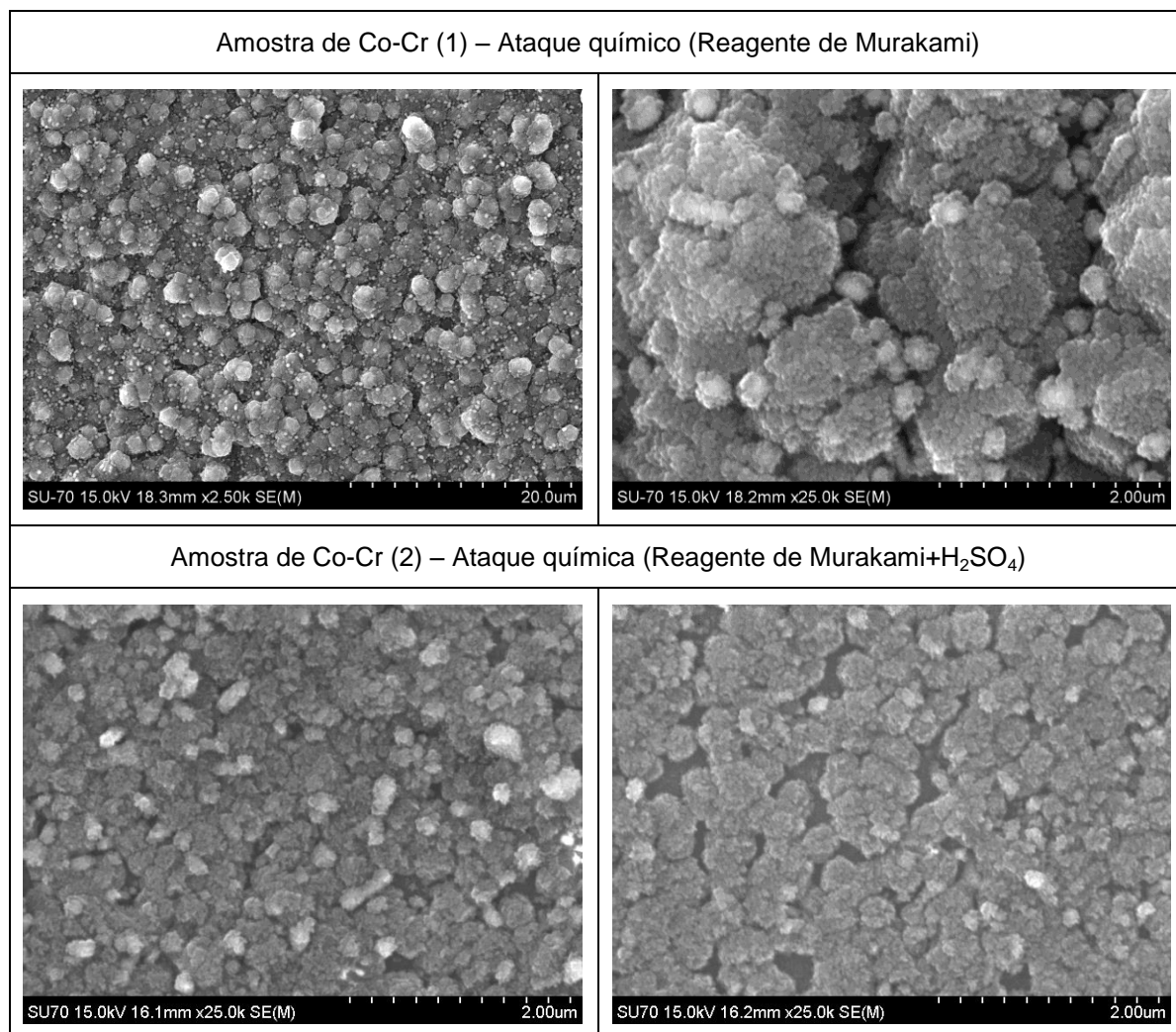
## 4.2 Segunda deposição (TMCVD)

Para reduzir o efeito negativo do cobalto um ataque químico foi realizado nas amostras de Co-Cr antes da deposição, enquanto uma das amostras de Ti sofreu outro tipo de ataque químico com o objetivo de avaliar a densidade de nucleação (Figuras 14 e 15).



**Figura 18 - Amostras de Ti após deposição**

As duas amostras de Ti apresentaram a formação de um filme extenso sobre sua superfície. No caso da Amostra Ti (2), verifica-se uma certa descontinuidade (não coalescência) entre os grãos, porém esses grãos apresenta um tamanho muito menor que a Amostra Ti (1), e também uma morfologia mais arredondada, característica dos NCD.

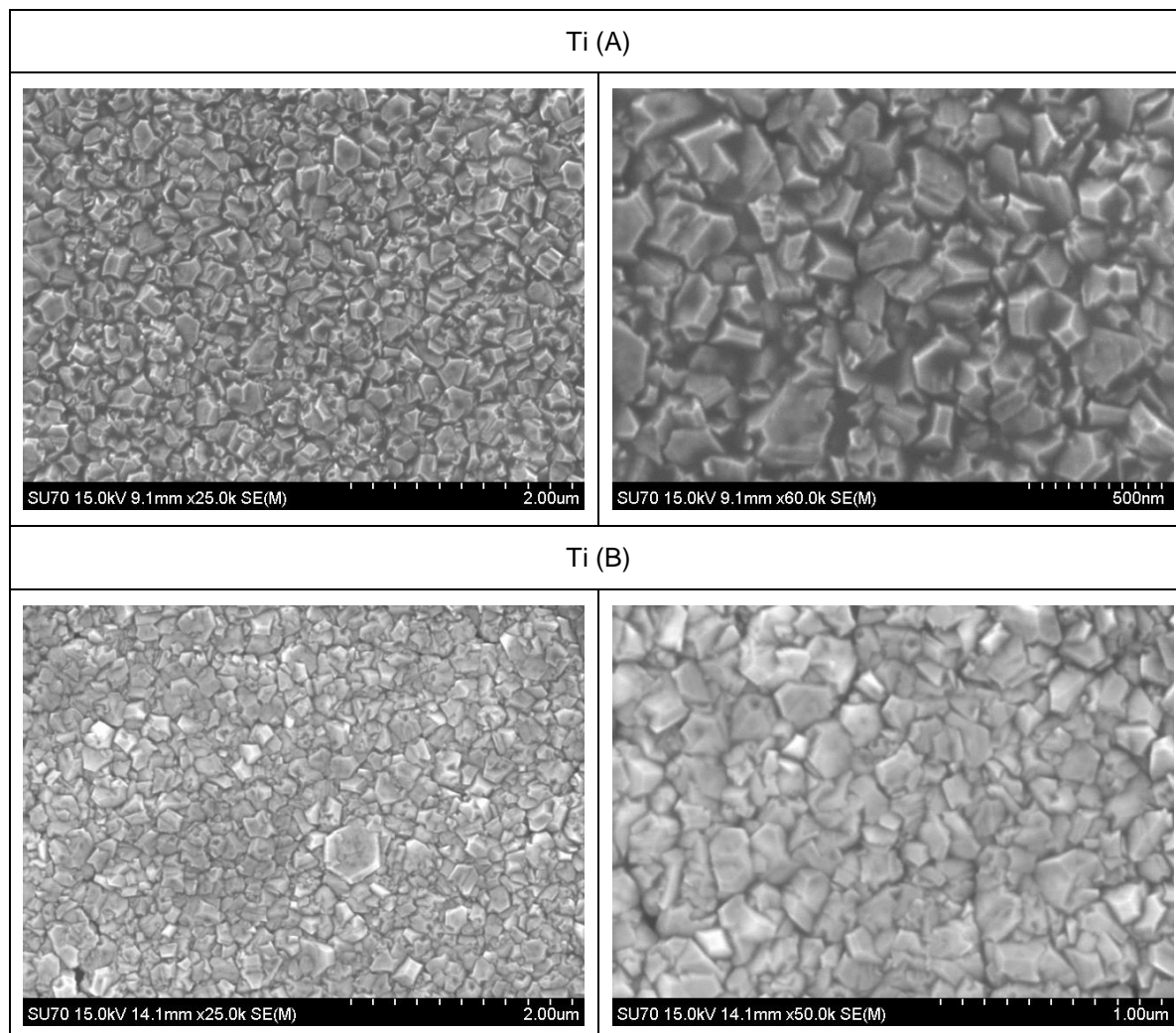


**Figura 19 - Amostras de Co-Cr após deposição**

O ataque químico realizado e o método de deposição multi-estágios proporcionaram às amostras de Co-Cr um filme com morfologia arredondada. A Amostra Co-Cr (1), além de apresentar aglomerados de grãos na casa dos micrômetros, teve seu revestimento delaminado logo após a deposição, indicando pouca adesão do filme. A utilização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na solução química proporcionou uma melhor aderência do filme e também menores tamanhos de grãos.

### 4.3 Terceira deposição (TMCVD em Ti)

Pelos resultados obtidos nas duas deposições anteriores, uma nova deposição foi realizada apenas nas amostras de Ti. Essa escolha mostrou-se benéfica, pois não houve influência das amostras de Co-Cr durante a deposição, como mostrado na figura 11.



**Figura 20 - Amostras de Ti após deposição em TMCVD**

O revestimento apresentado possui um crescimento colunar e grãos com algumas centenas de nanômetros a submicrométricos, características do revestimento NCD classificado como uma escala reduzida dos diamantes microcristalinos. A continuidade apresentada sugere uma boa qualidade do filme, o qual apresentou uma densidade de nucleação elevada.

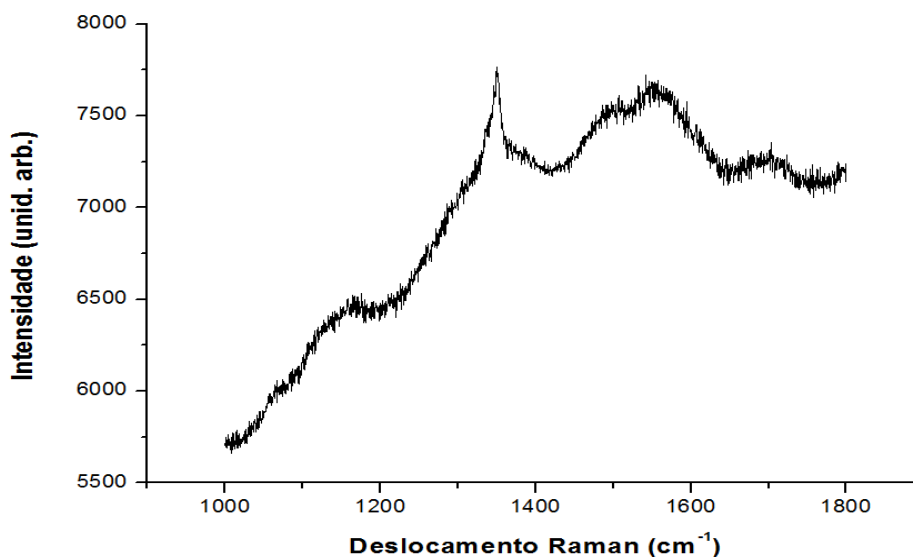
Os tipos de cristais formados nas deposições em TMCVD foram listados e comparado na tabela 12. Também foi feita uma análise do tamanho médio de grão em cada revestimento através do software *SIM Metallographica 2.0*. Essas informações ajudam a visualizar as diferenças entre os métodos de deposição utilizados e proporciona uma melhor avaliação de cada revestimento.

**Tabela 7 - Características dos filmes depositados**

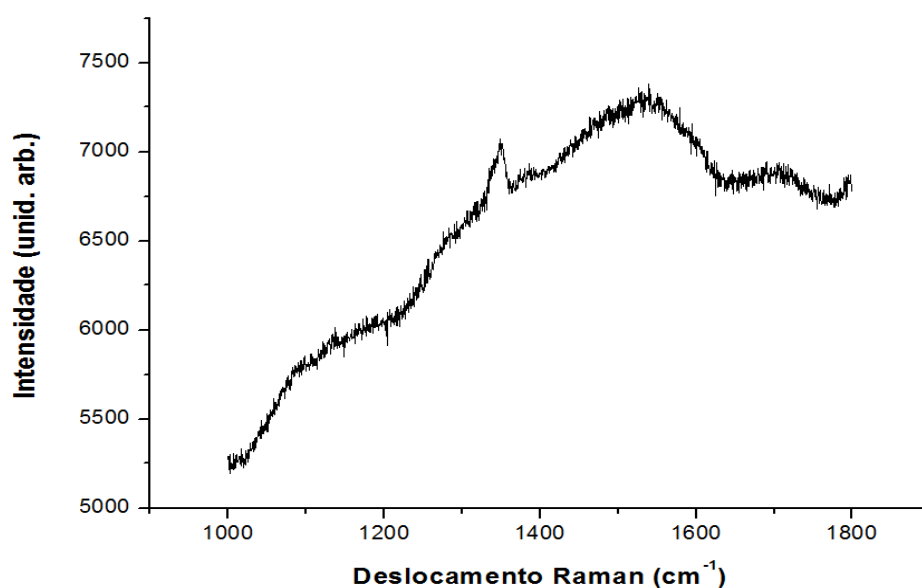
Amostra	Condições de deposição	Ataque Químico	Tamanho de cristal (nm)	Tipo de cristal
Ti (1)	TMCVD (200 sccm H <sub>2</sub> + 2/6 sccm CH <sub>4</sub> )	Reagente de Kroll	960,0	"cluster" em fase de nucleação
Ti (2)		Nenhum	620,5	
Cr-Co (1)		Reagente de Murakami	4255,0	
Cr-Co (2)		Reagente de Murakami + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	560,5	
Ti (A)	TMCVD (200 sccm H <sub>2</sub> + 2/6 sccm CH <sub>4</sub> )	Nenhum	256,5	Cristais com crescimento colunar
Ti (B)		Nenhum	353,5	

Verifica-se a importância de se controlar o ambiente de deposição pela diferença entre o tipo e tamanho de cristal obtido nas amostras Ti (2) e Ti (A)/Ti (B), que receberam o mesmo tipo de pré-tratamento e os mesmos parâmetros de deposição, porém com a presença das amostras Co-Cr (1)/Co-Cr (2) durante a deposição, a Amostra Ti (2) apresentou um filme diferente.

A presença de grafite deve ser verificada para avaliar qualitativamente o revestimento, pois ela enfraquece as ligações do diamante e diminui sua resistência mecânica. A espectroscopia de Raman é a ferramenta ideal para este tipo de análise, pois fornece informações precisas sobre o tipo de diamante formado e também a presença de grafite monocristalina identificada pelo pico a 1575 cm<sup>-1</sup> [63]. As amostras Ti (A) e Ti (B) foram as que apresentaram melhores resultados quanto ao tipo e tamanho de cristal formado, bem como pela alta densidade de nucleação revelada pelas imagens em MEV.



**Figura 21 - Espectro de Raman da amostra Ti (A) com picos de NCD**



**Figura 22 - Espectro de Raman da amostra Ti (B) com picos de NCD**

As duas amostras apresentaram picos próximos a  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , característicos dos revestimentos NCD. O deslocamento do pico de diamante a  $1332\text{ cm}^{-1}$  é resultante das tensões residuais formadas pela diferença de dilatação térmica entre os materiais (tensão extrínseca) e pelas tensões intrínsecas, que são os efeitos da energia superficial, crescimento de diferentes planos cristalográficos e impurezas. Como mostrado na Figura 13, o pico a  $1150\text{ cm}^{-1}$  também é relacionado aos diamantes NCD e UNCD, e que é representado na Figura 14 pelo espectro de Raman da amostra Ti (A).





# Capítulo 5 - Conclusão

## 5.1 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal confirmar a compatibilidade entre os revestimentos de diamante crescidos por CVD em um reator de filamento quente e os substratos de liga de Ti e Co-Cr, materiais amplamente utilizados para a fabricação de próteses biomecânicas. As deposições foram divididas primeiramente em duas condições diferentes: método CVD convencional utilizando Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> e *Time Modulated CVD* com uma mistura de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Após analisar os resultados obtidos nessas duas deposições, realizou-se mais uma terceira deposição em TMCVD numa mistura de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> num reator contendo somente amostras de Ti. Diferentes ataques químicos foram utilizados para observar alterações na densidade de nucleação em cada substrato.

A deposição utilizando uma mistura de Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> não teve resultados satisfatórios devido à baixa temperatura obtida na superfície dos substratos. Nas condições utilizadas neste trabalho, o reator de filamentos quentes não possui energia suficiente para proporcionar uma temperatura mais elevada frente à utilização do Ar.

O revestimento obtido através do TMCVD em substrato de Ti apresentou uma densidade de nucleação, tamanho de grão e tipo de cristais característicos de um revestimento de boa qualidade. O espectro de Raman com picos a 1150, 1350 e 1550 cm<sup>-1</sup> foram comparados com aqueles obtidos na literatura e comprovam a formação de diamante nanocristalino. O deslocamento do pico a 1350 cm<sup>-1</sup>, resultante da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato sugere uma tensão residual no revestimento.

A terceira deposição, quando foram inseridas apenas amostras de Ti no reator, resultou em um revestimento contínuo e extenso, com grãos nanocristalinos e de crescimento colunar. Comparando-a com a segunda deposição, que utilizou os mesmos parâmetros, observa-se que tanto os problemas de reprodutibilidade como a utilização de substratos diferentes simultaneamente podem influenciar no tipo de filme depositado, pois mesmo utilizando as mesmas condições de deposição, foram obtidos resultados diferentes.

As amostras de Co-Cr, mesmo após ataque químico para danificar a superfície do substrato, não apresentaram um filme homogêneo policristalino, apenas a formação de *clusters* em fase de nucleação foi identificada. Porém, o uso do reagente de Murakami+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fez com que esses *clusters* diminuíssem de tamanho, o que pode levar à formação de NCD em uma deposição otimizada.

## **5.2 Proposta para trabalhos futuros**

O resultado positivo obtido na deposição em Ti reforça a ideia de utilização de revestimentos de diamante depositados por CVD em próteses articulares deste material. Faz-se necessário o uso de ensaios tribológicos para avaliar o coeficiente de atrito entre os pares de contato e o comportamento do filme de diamante nestas condições, nomeadamente a adesão do filme ao substrato. O dispositivo sugerido é uma alternativa aos simuladores de articulação mais completo e pode vir a ser utilizado para obter resultados preliminares.

Este tipo de ensaio mais simples fornece boas informações acerca do comportamento dos revestimentos durante o contato nas primeiras fases de seleção de materiais e da otimização do processo de deposição, de forma que os ensaios em simuladores completos sejam realizados apenas com os materiais mais promissores, economizando tempo e dinheiro.

# Referências

- [1] Maciel A: Modelagem de Articulações para Humanos Virtuais Baseada em Anatomia. Dissertação de Mestrado – UFRGS, 2001.
- [2] Escudeiro AIC: Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos DLC Dopados com Ti – Dissertação de Mestrado – Universidade de Coimbra, 2010.
- [3] de Oliveira DS: Análise Epidemiológica de Pacientes Submetidos à Prótese do Quadril – Avaliação do Banco de Dados de uma Operadora de Saúde do Estado do Paraná – Dissertação de Mestrado – PUC-PR, 2009.
- [4] Dumbleton JH, D'Antonio JA, Manley MT, Capello WN, Wang A: The Basis for a Second-generation Highly Cross-linked UHMWPE - Clin Orthop 453:265-271, 2006.
- [5] Kontinen YT, Zhao D, Beklen A et al: The microenvironment around total hip replacement prostheses - Clin Orthop Rel Res 2005; 430: 28-38.
- [6] Mischler D: Tribology and Implants. Cours Biomateriaux 2006. Disponível em: <http://ftp.epfl.ch/files/content/sites/ftp/files/shared/Teaching/Master/01-Biomaterials/BioMat-10.pdf>.
- [7] Tang L., Tsai C., Gerberich W.W., Kruckeberg L., Kania D.R.: Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond – Biomaterials, Volume 16, Issue 6, 1995, p. 483–488.
- [8] Angus JC, Hayman CC. Low-pressure, metastable growth of diamond and “diamondlike” phases. Science 1998 (241); p. 913-919.
- [9] Trava-Airold VJ, Corat EJ, Leite NF, Nono MC, Baranauskas V, et al. CVD diamond burrs-development and applications. Diamond and Related Materials 1996; (5): p. 857-860.
- [10] Lee, S.T., Z. Lin, and X. Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1999. 25(4): p. 123-154.
- [11] May, P. W. Diamond thin films: a 21st-century material. Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2000, 358, p. 473–495.
- [12] May, P. W. Chemical vapour deposition - A route to microcrystalline, nanocrystalline, ultrananocrystalline and single crystal diamond films. [ed.] N. Ali, A. Oechsner e W. Ahmed. Carbon Based Nanomaterials. s.l. : Materials science Foundation (monograph series), 2010, Vols. 65-66, p. 145-176.
- [13] Coimbra IB, Pastor EH, Greve JMD, Puccinelli MLC, Fuller R, Cavalcanti FS, Marciel FMB, Honda E: Consenso brasileiro para o tratamento da osteoartrite (artrose) – Rev Bras Reumatol, Vol. 42, n.6, Nov/Dez 2002.
- [14] Cameron E: Estudo de nova prótese patelo-femoral – Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Disponível em <http://comum.rcaap.pt/bitstream/123456789/2088/1/Estudo%20de%20nova%20pr%C3%B3tese....pdf>
- [15] Mont MA, Bonutti PM, Seyler TM, Plate JF, Delanois RE, Kester M: The Future of High Performance Total Hip Arthroplasty - Semin Arthro 17: p. 88-92
- [16] Completo, A, Simões, J, Fonseca, F: Evolução histórica da prótese total do joelho nas suas vertentes de design e de materiais – Universidades de Aveiro e de Coimbra.
- [17] Wolf, R: *Die Kniegelenksendoprothese* - Kreiskrankenhaus Grünstadt, Alemanha, 2005.
- [18] Gomes LSM: Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da U.S.P.

- [19] Antunes RA: Caracterização do Comportamento Frente à Corrosão de um Aço Inoxidável Austenítico para Aplicações Biomédicas com Revestimentos PVD de TiN, TiCN e DLC. Tese de Doutorado – USP, 2006
- [20] Judas F, Figueiredo H, Dias R: Biomateriais em Cirurgia Reconstructiva – Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, 2009.
- [21] Gomes LSM: Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da U.S.P. Disponível em <http://www.drmarcelino.com.br/imagens/pesquisas/7147522.pdf>
- [23] Charnley J: Low friction arthroplasty of the hip: theory and practice - Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1979
- [24] Verdonschot N, Huiskes R: Acrylic cement creeps but does not allow much subsidence of femoral stems - J Bone Joint Surg [Br]. 1997; 79:665–669
- [25] Gomes LSM, Griza S, Cervieri A, Strohaecker T: Different designs of polished, collarless tapered stems influence the in vitro behaviour of cemented femoral hip implants - 10th EFFORT: Congress of the European Federation of National Associations of Orthopaedics and Traumatology, 3-6 Junho, Viena, Austria. Disponível em: <http://www.drmarcelino.com.br/imagens/pesquisas/4976501.pdf>
- [26] Griza S. Estudo comparativo da influência dos ângulos protéticos nos padrões de transmissão de carga e estabilidade in vitro de hastes femorais cimentadas, cônicas e polidas. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [27] Willman G: Bioceramics in joint replacements: State-of-the-art and future Options - Berichte Deutsche Keramische Gessellschaft 2002; 79: p. 27-31.
- [28] Dion I, Baquey C. Monties JR. Diamond: the biomaterial of the 21st century? (Editorial). Int J Artif Organs 1993; 16: p. 623-627.
- [29] Lu L, Jones MW, Wu RL. Diamond-like carbon as biological compatible material for cell culture and medical application. Biomed Mater Eng 1993; 3: p. 223-228.
- [30] Swan A, Dularay B, Dieppe P. A comparison of the effects of urate, hydroxyapatite and diamond crystals on polymorphonuclear cells: relationship of mediator release to the surface area and adsorptive capacity of different particles. J Rheumatol. 1990 Oct;17(10): p. 1346-52..
- [31] Aspenberg P, Antiila A, Kontinen YT et al. Benign response to particles of diamond and Sic. Bone chamber studies of new joint replacement coating materials in rabbits. Biomaterials, Volume 17, Issue 8, 1996, p. 807–812.
- [32] Pope B.J., Garrick R.M.: Prosthetic joint with diamond coated interfaces. Patente US6010533 A Diamicron, Inc., Orem, Utah. 631877 Apr. 16, 1996.
- [33] M.S.Uddin, L.C.Zhang, Predicting the wear of hard-on-hard hip joint prostheses, Wear(2013), Volume 301, Issues 1–2, April–May 2013, Pages 192–200
- [34] Evans AC, Franks J, Revell PJ. Diamond-like carbon applied to bioengineering materials. Med Dev Tech 1991; p. 26-29.
- [35] Dearnaley G, McCabe AR. Bioapplications of diamond-like carbon coatings. 4th World Biomater Cong, Berlin; 1992.
- [36] Vladimirov AB, Trakhtenberg IS, Korshunov LG, Makarov AV, Yakovleva SG. The effect of the substrate surface relief on wear resistance of the “tool steel-dlc” system. In: Vincenzini P, editor. Advances in science and technology. 9th Cimetec-World forum on New Materials, Faenza; 1999. p 389–396.
- [37] Grill, A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview. Diamond and Related Material, v. 12, n. 2, p. 166-170.
- [38] Hauert, R.; Müller, U. An overview on tailored tribological and biological behavior of diamond-like carbon – Diamond and Related Materials, v. 12, n. 2, feb. 2003, p. 171-177.

- [39] Uzumaki, E. Desenvolvimento de filmes de carbono tipo diamante (DLC) obtidos pelo processo de imersão em plasma para implantes osteoarticulares. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, 2006
- [40] Lettington, A. H. Applications of Diamond-like carbon films. In: Clausing, R. E.; Horton, L. L.; Angus, J. C.; Koidl, P. (eds.) Diamond and diamond-like films and coatings: NATO-ASI Series B: Physics. New York: Plenum Press, 1991, p. 481-498
- [41] Mitura, E.; Mitura, S.; Niedzielski, P.; Has, Z.; Wolowiec, R.; Jakubowski, K.; Szmidt, J.; Sokolowska, Z.; Louda, P.; Marcianikak, J.; Koczy, B. Diamond-like carbon coatings for biomedical applications. Diamond and related materials, v. 3, p. 896-898, 1994.
- [42] Olsborka, A.; Swider, M.; Wolowiec, R.; Niedzielski, P.; Rylski, A.; Mitura, S. Amorphous carbon – biomaterial for implant coating. Diamond and related materials, v. 3, p. 899-901, 1994.
- [43] Hauert, R. A review of modified DLC coatings for biological applications. Diamond and Related Materials, v. 12, n.3-7, p. 583-589.
- [44] Gicquel, A., et al. CVD diamond films: from growth to applications. Current Applied Physics. 2001, 1, pp. 479–496.
- [45] Coe, S.E.; Sussmann R.S. Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond. Diamond and Related Materials 9 (2000). 1726-1729.
- [46] N. Savvides and T. J. Bell, Thin Solid Films, 228 (1993) 289-292.
- [47] Erdemir A., Fenske G.R., Krauss A.R., Gruen D.M., McCauley T., Csencsits R.T. Tribological properties of nanocrystalline diamond films - Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 565–572
- [48] Lee, S. T., Lin, Z. e Jiang, X. CVD diamond films: nucleation and growth. Materials Science and Engineering: R: Reports. 1999, 25, pp. 123-154.
- [49] Spear, K. E. e Dismukes, J. P. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology. The Electrochemical Society. Nova Iorque : Wiley Inter-Science, 1994.
- [50] Neto, V. F. S. Investigation on the film properties of advanced diamond coatings deposited using time-modulated CVD – Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro – 2004.
- [51] Wild, C., et al. Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. Diamond and Related Materials. 1994, 3, pp. 373-381.
- [52] Siew, P.S.; Loh K.P.; W.C. Poh; Zhang, H. Diamond Relat. Mater., 14, (2005) 426
- [53] Niedermann, P.; Hänni, W.; Morel, D.; Perret, A.; Skinner, N.; Indermühle, P. -F.; de Rooij, N. -F. Appl. Phys. A, 66, (1998) S31.
- [54] Rotter, S. "Applied Diamond Conference/Frontier Carbon Technology (ADC/FCT) Joint Conference", 1999, Tsukuba, Japan, eds. M. Yoshikawa, Y. Koga, C.-P. Klages e K. Miyoshi, p.25.
- [55] T. Lin, G.Y. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2692.
- [56] May, P.W.; Smith, J.A.; Mankelevich Yu. A. Diamond Relat. Mater., 15, (2006) 345.
- [57] J.R. Rabeau, P. John, J.I.B. Wilson, Y. Fan, J. Appl. Phys. 96 (2004) 6724.
- [58] Peng, X.L.; Clyne T.W. Formation and Adhesion of hot filament CVD diamond films on titanium substrates. Thin Solid Films, Volume 293, Issues 1–2, 30 January 1997, p. 261–269
- [59] W. Maritzen, P. Ettmayer, E. Kny, Microchimica Acta 3 (1985) 145.
- [60] R. Haubner, A. Köpf, B. Lux, Diamond and Related Materials 11 (2002) 555.

- [61] Mehlmann, A.K., Dirnfeld, S.F., Avigal, Y. Investigation of cobalt behaviour during diamond deposition on cemented carbides. *Diamond and Related Materials* 1 (1992) 600.
- [62] Peters, M.G., Cummings, R.H.: European Patent Nr. 0519587A1(1992).
- [63] Filik, J. Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials. *SpectroscopyEurope*. 2005, Vol. 17, No. 5, pp. 10-17.
- [64] Liu, F. Jin, Z. Roberts, P. Grigoris, P. Effect of bearing geometry and structure support on transient elastohydrodynamic lubrication of metal-on-metal hip implants. *Journal of Biomechanics* 40 (2007) 1340–1349
- [65] Yoshida, H., Faust, A., Wilckens, J., Kitagawa, M., Fetto, J., Edmund, Chao, Y.-S. Three-dimensional dynamic hip contact area and pressure distribution during activities of daily living. *Journal of Biomechanics* 39 (2006) 1996–2004
- [66] Cremer, R., Mertens, R., Neushütz, D., Lemmer, O., Frank, M., Leyendecker, T. Formation of intermetallic cobalt phases in the near surface region of cemented carbides for improved diamond layer deposition. *Thin Solid Films* 1999 | 355-356 | 127-133